

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS ORIUNDAS DA
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL POR COAGULAÇÃO
EMPREGANDO SULFATO DE ALUMÍNIO E QUITOSANA:
AVALIAÇÃO PRELIMINAR**

PATRÍCIA SALES GUIMARÃES

ORIENTADORA: YOVANKA PÉREZ GINORIS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM – 150/13

BRASÍLIA/DF: JUNHO – 2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS ORIUNDAS DA
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL POR COAGULAÇÃO
EMPREGANDO SULFATO DE ALUMÍNIO E QUITOSANA:
AVALIAÇÃO PRELIMINAR

PATRÍCIA SALES GUIMARÃES

DISSERTAÇÃO SUMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS.

APROVADA POR:

Prof^ª. Yovanka Pérez Ginoris, Doutor (ENC-UnB)
(Orientadora)

Prof^ª. Cristina Célia Silveira Brandão, PhD (ENC-UnB)
(Examinador interno)

Prof^ª. Liséte Celina Lange, PhD (DESA-UFMG)
(Examinador externo)

BRASÍLIA/DF, 28 DE JUNHO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

GUIMARÃES, PATRÍCIA SALES

Tratamento de Águas Residuárias Oriundas da Purificação do Biodiesel por Coagulação Empregando Sulfato de Alumínio e Quitosana: Avaliação Preliminar.

xv, 77 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2013).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Quitosana

2. Água residuária oleosa

3. Biodiesel

4. Coagulação

5. Tratamento físico-químico

6. Sulfato de alumínio

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GUIMARÃES, P. S. (2013). Tratamento de Águas Residuárias Oriundas da Purificação do Biodiesel por Coagulação Empregando Sulfato de Alumínio e Quitosana: Avaliação Preliminar. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-150/13, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 77 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Patrícia Sales Guimarães.

TÍTULO: Tratamento de Águas Residuárias Oriundas da Purificação do Biodiesel por Coagulação Empregando Sulfato de Alumínio e Quitosana: Avaliação Preliminar.

GRAU: Mestre

ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Patrícia Sales Guimarães
guimaraesps@gmail.com
Brasília – DF – Brasil.

“Nada é impossível para aquele que persiste.”

Alexandre, o grande

Ao meu avô Guiomar (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Paulo e Suely, exemplos de honra e perseverança, por todo apoio, incentivo, dedicação, amor e pelos valiosos ensinamentos. Em especial à minha mãe sem a qual esse trabalho seria inexequível.

Aos meus irmãos Paulo Roberto, José Carlos, Patrick e Pietra por tudo o que vocês representam para mim e por acreditarem em mim. Ao Snow meu companheiro durante as madrugadas de estudo. O único que ficava acordado comigo até as quatro horas da manhã.

Ao Jonas Rabelo, Marcos - rw e Tatiane pelas risadas, pelas longas conversas, paciência e por não me deixar desistir no momento mais crítico deste trabalho.

Ao Alexandre Bohrer pela amizade, paciência, pelas aulas de hidráulica via msn e por incentivar a minha autonomia e habilidade de solucionar problemas. Ao Bruno Teodoro, que conheci no bebedouro, pela disponibilidade, pelos materiais, pelas dicas e excelentes aulas de hidráulica.

Aos colegas Bruno Eustáquio, Sebastião, Caleb, Ana Paula e Emerson (*in memoriam*) pelos finais de semana e feriados de estudo e por tornarem esta jornada menos árdua.

À Rachel Cunha sempre presente nos momentos bons e ruins e a Vera Coelho pelo carinho de vocês durante essa trajetória.

À professora Yovanka Pérez Ginoris pela orientação.

A Deus por ter me dado força para superar os momentos mais difíceis e olha que não foram poucos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

RESUMO

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS ORIUNDAS DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL POR COAGULAÇÃO EMPREGANDO SULFATO DE ALUMÍNIO E QUITOSANA: AVALIAÇÃO PRELIMINAR

Autora: Patrícia Sales Guimarães

Orientadora: Yovanka Pérez Ginoriz

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, 28 de junho de 2013

O biodiesel é produzido comumente pelo processo de transesterificação a partir de óleos vegetais e/ou gordura animal que, quando de sua purificação, gera como subproduto uma água residuária misturada com grande quantidade de óleo e outros contaminantes, que impedem o seu descarte em corpos d'água receptores. Para a remoção desses óleos e graxas têm sido empregados processos eletrolíticos e físico-químicos que utilizam, em geral, coagulantes inorgânicos de sais metálicos. Entretanto, o processo de coagulação/floculação gera grande volume de lodo residual com alto teor de alumínio ou ferro de difícil disposição e tratamento. A quitosana tem se mostrado como alternativa de coagulante nos tratamentos de água para abastecimento e águas residuárias, por gerar pouco impacto ambiental e à saúde pública. A quitosana é um biopolímero biodegradável, obtido a partir da desacetilação da quitina, que gera uma quantidade reduzida de lodo e foi pouco estudada no tratamento de águas residuárias oleosas. Nesse contexto, esta pesquisa teve o objetivo de avaliar o desempenho do sulfato de alumínio e da quitosana como coagulantes no tratamento físico-químico para remoção da matéria orgânica de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel. Foram realizados, em escala de bancada, ensaios de coagulação/floculação/separação gravitacional por meio de Jar test, com valor de pH de coagulação entre 6,0 e 9,0. As doses de coagulantes avaliadas variaram de 0 a 0,3 g/L para sulfato de alumínio e de 0 a 0,8 g/L para quitosana. Os resultados deste estudo preliminar permitiram levantar hipóteses sobre as tendências dos efeitos da quitosana e do sulfato de alumínio no tratamento da água residuária de biodiesel e indicaram que a remoção da DQO é influenciada pelas características da água. Novos estudos devem ser realizados variando aspectos da metodologia para confrontar com os resultados aqui obtidos.

Palavras chaves: quitosana, água residuária oleosa, biodiesel, coagulação, tratamento físico-químico, sulfato de alumínio

ABSTRACT

TREATMENT OF BIODIESEL WASTEWATER BY COAGULATION USING ALUMINIUM SULFATE AND CHITOSAN: PRELIMINARY ASSESSMENT

Authoress: Patrícia Sales Guimarães

Supervisor: Yovanka Pérez Ginoris

Pos-Graduated Program in Environmental Technology and Water Resources

June 28th, 2013, Brasília, DF

Biodiesel is commonly obtained by the transesterification process of vegetable oils and/or animal fats, as a byproduct generates a wastewater with large amounts of oil and other contaminants that hinder their disposal in water receivers. Electrolytic and physical-chemical technologies have been used to remove oil and grease from oily wastewater and the most commonly used coagulants are metal salts. However, the coagulation/flocculation process produces large volume of sludge with high concentration of aluminum or iron that is hazardous. Chitosan has been shown as an alternative coagulant in treatments of potable water and wastewater, by reducing environmental impact and public health. Chitosan is a biodegradable biopolymer, obtained by the deacetylation of chitin, which generates a reduced amount of sludge, and few studies have been done with it in the treatment of oily wastewater. In this context, this study evaluated the performance of aluminum sulphate and chitosan as coagulant in physical-chemical treatment to remove organic matter from biodiesel wastewater. Bench scale testing coagulation/flocculation/ gravitational separation were carried out through Jar test with pH range between 6.0 and 9.0. The doses of coagulants evaluated ranged from 0 to 0.3 g/L for aluminum sulfate, and from 0 to 0.8 g/L for chitosan. The results of this preliminary study allowed raising hypotheses on the trends of the effects of chitosan and aluminum sulfate in biodiesel wastewater, indicating that the COD removal is influenced by the wastewater characteristics. Further studies should be carried out varying parameters to compare with the results obtained here.

Key words: chitosan, biodiesel wastewater, coagulation, physicochemical treatment, aluminum sulphate

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 GERAL.....	4
2.2 ESPECÍFICO.....	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 BIODIESEL.....	5
3.1.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo.....	5
3.1.2 Produção do Biodiesel.....	8
3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS.....	14
3.3 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO.....	17
3.4 QUITOSANA.....	21
3.5 TRATAMENTO DE RESÍDUO OLEOSO POR PROCESSOS BASEADOS EM COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	31
4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA DE ESTUDO.....	34
4.3 COAGULANTES.....	35
4.4 TESTES PRELIMINARES.....	36
4.5 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	37
4.6 MÉTODOS DE ANÁLISE.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	41
5.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR PARA ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO AVALIADAS.....	44
5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E QUITOSANA NA REMOÇÃO DA DQO.....	47

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
APÊNDICE.....	71
APÊNDICE A – RESULTADO DAS TRIPLICATAS DAS DQO.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas da quitosana comercial.....	23
Tabela 4.1 – Equipamentos e reagentes utilizados.....	33
Tabela 4.2 – Parâmetros de caracterização dos efluentes bruto e tratado.....	34
Tabela 4.3 – Dosagem dos coagulantes e faixa de pH avaliados nos ensaios de Jar test.....	37
Tabela 4.4 – Condições operacionais dos ensaios de coagulação-floculação seguidos de separação gravitacional.....	37
Tabela 5.1 – Caracterização das águas residuárias brutas oriundas da purificação do B100.....	41
Tabela 5.2 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios com sulfato de alumínio.....	48
Tabela 5.3 – Remoções da $DQO_{solúvel}$ da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios com sulfato de alumínio.....	52
Tabela 5.4 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.....	53
Tabela 5.5 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.....	54
Tabela 5.6 – Remoções da $DQO_{solúvel}$ da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.....	59
Tabela 5.7 – Remoções da $DQO_{solúvel}$ da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estados brasileiros com autorização para produção de biodiesel e número de plantas implantadas por estado (Dados retirados da ANP, 2012).....	7
Figura 3.2 – Representação esquemática da reação geral do processo de transesterificação onde um éster reage com álcool na presença de um catalisador dando origem a um novo éster e um novo álcool.....	9
Figura 3.3 – Representação esquemática da reação de transesterificação do triglicerídeo com o álcool metanol, utilizando um catalisador dando origem a um éster de ácido graxo (biodiesel) e glicerol.....	10
Figura 3.4 – Fluxograma ilustrativo da produção do biodiesel, glicerol e água residuária oleosa usando catalise básica.....	12
Figura 3.5 – Percentual de matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel, no Brasil, em novembro de 2012. (ANP, Boletim Mensal do Biodiesel de Dezembro de 2012).....	13
Figura 3.6 – Esquematização da dupla camada elétrica (Adaptado de Di Bernardo e Dantas, 2005).....	19
Figura 3.7 – Estrutura química da quitina.....	21
Figura 3.8 – Estrutura química da celulose.....	21
Figura 3.9 – Estrutura química da quitosana.....	22
Figura 4.1 – Jar test utilizado nos ensaios.....	31
Figura 4.2 – Paleta de eixo vertical.....	32
Figura 4.3 – Jarro com capacidade de um litro usado nos ensaios de coagulação/floculação. Vista frontal (a) e superior (b).....	32
Figura 4.4 - Sistema de extração de Soxhlet utilizado na extração de óleos e graxas.....	40
Figura 5.1 – Aspecto físico das águas residuárias brutas oriundas da purificação do biodiesel: (a) 1ª coleta e (b) 2ª coleta.....	42
Figura 5.2 – Resíduos de glicerol e glicerídeos obtidos após 24 horas de evaporação e secagem das águas residuárias: (a) primeira coleta e (b) segunda coleta.....	43
Figura 5.3 – Camada de óleo formada após a desemulsificação da água residuária de biodiesel com H ₂ SO ₄	44

Figura 5.4 – Análise comportamental da água residuária bruta do biodiesel utilizando sulfato de alumínio: (a) 0,10 g/L; (b) 0,20 g/L; (c) 0,30 g/L; (d) 0,40 g/L.....	45
Figura 5.5 – Análise comportamental da água residuária bruta do biodiesel utilizando quitosana: (a) 0,08 g/L; (b) 0,50 g/L; (c) 0,80 g/L.....	46
Figura 5.6 – Flocos obtidos durante o tratamento físico-químico da água residuária da primeira coleta com sulfato de alumínio.....	47
Figura 5.7 – Eficiências de remoção da DQO _{total} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.....	48
Figura 5.8 – Eficiências de remoção da DQO _{Solúvel} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.....	52
Figura 5.9 – Eficiências de remoção da DQO _{total} da água residuária da primeira coleta, para valor de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios de coagulação com quitosana.....	55
Figura 5.10 – Eficiências de remoção da DQO _{total} da água residuária da segunda coleta, para valor de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios de coagulação com quitosana.....	57
Figura 5.11 - Flocos formados no tratamento físico-químico com quitosana: (a) floco em formação durante a etapa de floculação; (b) vista superior dos flocos obtidos.....	58
Figura 5.12 – Eficiências de remoção da DQO _{Solúvel} da água residuária da primeira coleta, para valor de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios de coagulação com quitosana.....	60
Figura 5.13 – Eficiências de remoção da DQO _{Solúvel} da água residuária da segunda coleta, para valor de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios de coagulação com quitosana.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

°C	graus Celsius
%	Percentual
Al	Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de Alumínio
Al(OH) ₃	Hidróxido de Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B _x	onde “x” representa o percentual de biodiesel usado na mistura com o óleo diesel
C	Carbono
(C ₆ H ₁₂ O ₄ N) _n	Quitosana
cm	Centímetro
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Fe	Ferro
FeCl ₃	Cloreto Férrico
Fe(OH) ₃	Hidróxido de Ferro
FeSO ₄	Sulfato Ferroso
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato Férrico
G	Gradiente de Velocidade
g/L	Grama por litro
g/mol	Grama por mol
h	Horas
H	Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
kDa	Quilodalton
L	Litro
LAA	Laboratório de Análise de Água
m ³	Metro cúbico
mg/L	Miligrama por litro

mL	Mililitro
mS/cm	miliSiemens por centímetro
NaOH	Hidróxido de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
NH ₂	Amina
NHCOCH ₃	Acetamina
OH ⁻	Hidróxido
PA	Pureza analítica
pH	Potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
s ⁻¹	por segundo
SO ₄ ⁻²	Sulfato
TAG	Triglicerídeo
TiO ₂	Dióxido de Titânio
µm	Micrometro

1. INTRODUÇÃO

A sociedade moderna convive com uma crescente preocupação com o consumo de energia e a qualidade do meio ambiente. Associada a essas duas variáveis, preocupa também o fato de que a produção do petróleo, já em progressiva redução, possa se esgotar por completo em torno do ano de 2050 (da Silva *et al.*, 2009). Nesse contexto, pesquisadores do mundo todo têm investido em pesquisas com o objetivo de encontrar fontes alternativas de energia que tenham baixo potencial poluidor (Bajaj *et al.*, 2010), como os biocombustíveis.

De forma geral os biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, são atrativos porque são fontes renováveis de energia. Além disso, são menos nocivos ao meio ambiente do que os combustíveis fósseis porque emitem menor quantidade de monóxido e dióxido de carbono, óxidos de enxofre e nitrogênio, compostos orgânicos voláteis e matéria particulada (Jaecker-Voirol *et al.*, 2008). O biodiesel, em especial, possui características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel extraído do petróleo, além de baixa toxicidade, elevada lubrificidade e ponto de fulgor superior (Zabeti *et al.*, 2009).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal, sendo a transesterificação dessas matérias primas a tecnologia de produção mais utilizada mundialmente (Fjerbaek *et al.*, 2009). A transesterificação apresenta como subproduto o glicerol, que é removido da mistura. Na sequência ocorre a etapa de purificação do biodiesel que consiste na sua lavagem com água, para remoção de sabão, resíduos de sais inorgânicos do catalisador, ácidos graxos livres e outros compostos orgânicos presentes em quantidades variadas. Esse método de produção gera cerca de 20 L de água residuária oleosa para cada 100 L de biodiesel (Suehara *et al.*, 2005).

A demanda pelo biodiesel tem aumentado tanto que as estimativas apontam ter havido, só nos Estados Unidos, um crescimento de 3.785×10^3 toneladas para 24.981×10^3 toneladas por ano entre 2006 e 2012. Já na Tailândia, o aumento estimado no consumo de biodiesel para o mesmo período é de 350 toneladas para 8.500 toneladas por dia (Jaruwat *et al.*, 2010). Isso significa que uma produção de 350.000 L de biodiesel, por exemplo, resulta em 70.000 L de água residuária de difícil degradação pelos microorganismos. A água residuária, além da grande quantidade de óleo, apresenta outros contaminantes que

impedem o seu descarte na rede pública, visto que as tubulações e as estações de tratamento não são projetadas para receber esse tipo de efluente. Um possível descarte *in natura* causaria impactos negativos ao meio ambiente. Portanto, faz-se imprescindível um tratamento desta água residuária com possível reaproveitamento nas usinas de biodiesel, ou para seu tratamento posterior por processo biológico em estações de tratamento de esgotos.

Diferentes tecnologias para a remoção de óleos e graxas das águas residuárias oleosas já foram desenvolvidas, como os tratamentos físico-químicos de eletrocoagulação, de coagulação e floculação fazendo uso de coagulantes inorgânicos de sais metálicos e orgânicos como polieletrólitos. Em geral, essas tecnologias têm se mostrado efetivas na remoção da fração oleosa (Ahmad *et al.*, 2006; Ngamlerdpokin *et al.*, 2011).

Apesar de serem eficientes, as tecnologias baseadas em processos eletrolíticos como a eletrocoagulação ou eletroflotação apresentam como desvantagem o consumo de energia elétrica, necessário para efetuar a remoção da fração oleosa da água residuária. Além disso, é necessário efetuar a substituição dos eletrodos de alumínio ou ferro com frequência, porque o processo de eletrólise oxida os eletrodos. Em consequência dessa oxidação, são formados íons trivalentes solúveis responsáveis pela desestabilização das gotículas de óleo presentes na água residuária. Por outro lado, o processo de coagulação/floculação seguido de separação gravitacional, assistida ou não por ar dissolvido, tem sido eficiente no tratamento desses resíduos alcançando percentuais de remoção da fração oleosa comparáveis aos obtidos por processos de eletrólise (Rattanapan *et al.*, 2011; Sohair *et al.*, 1980). Contudo, tanto nos processos eletrolíticos, como nos processos físico-químicos tradicionais, tem sido prática comum o uso de coagulantes inorgânicos baseados em metais trivalentes como alumínio e ferro, bem como de coagulantes sintéticos (Al-Shamrani *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2011).

Em geral, as doses de coagulantes usadas no tratamento físico-químico das águas residuárias oleosas são consideravelmente superiores às doses utilizadas no tratamento de água para abastecimento público. Além disso, como resultado do processo de coagulação/floculação é gerado grande volume de lodo residual com alto teor de alumínio ou ferro de difícil disposição e tratamento. O residual de alumínio e ferro na água residuária obtida por esses processos também pode ser elevado, o que pode inviabilizar seu

tratamento posterior por processo biológico, por serem tóxicos ao metabolismo microbiano.

Assim, a busca por coagulantes alternativos com reduzido impacto ambiental e à saúde pública é essencial para o tratamento das águas residuárias oriundas da produção do biodiesel. Uma proposta ambientalmente correta pode ser alcançada com o uso de um coagulante natural como, por exemplo, a quitosana. A quitosana é um polímero natural obtido a partir da desacetilação da quitina, um biopolímero encontrado nas carapaças de invertebrados. Embora, seja pouco atraente economicamente trata-se de um recurso natural renovável, abundante, biodegradável, biocompatível e hidrofílico, que gera uma quantidade reduzida de lodo (Prashanth e Tharanathan, 2007).

Alguns trabalhos têm avaliado o potencial de uso da quitosana no tratamento de águas para abastecimento público e de águas residuárias, mas o seu desempenho no tratamento das águas residuárias oleosas ainda é muito pequeno, principalmente considerando o potencial crescente de produção do biodiesel em todas as sociedades e frentes tecnológicas. O uso da quitosana ou do sulfato de alumínio poderia possibilitar uma redução significativa da fração oleosa na água residuária, favorecendo o reaproveitamento da água tratada na própria usina de biodiesel, ou seu tratamento complementar por processo biológico com fins de lançamento em corpos d'água receptores. A partir dessas considerações, esta pesquisa foi realizada com o objetivo de avaliar o desempenho da quitosana e do sulfato de alumínio como coagulantes.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliação preliminar, em escala de bancada, do tratamento das águas residuárias geradas na etapa de purificação do biodiesel pelo processo de coagulação/floculação seguido de separação gravitacional, usando os coagulantes sulfato de alumínio e o polímero natural quitosana.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente as águas residuárias coletadas em uma usina de biodiesel no entorno de Brasília-DF.
- Estudar, por meio de ensaios de teste de jarros, a eficiência da remoção da fração oleosa de duas águas residuárias geradas na etapa de purificação do biodiesel pelos coagulantes sulfato de alumínio e quitosana em diferentes doses de coagulante e pH de coagulação.
- Avaliar a influência das características da água residuária na eficiência da remoção da fração oleosa pelo processo de coagulação/floculação seguida de separação gravitacional empregando ambos os coagulantes.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

3.1.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo

O óleo diesel é utilizado em diferentes setores da economia e seu consumo cresceu nas últimas décadas em proporção direta ao avanço tecnológico e crescimento do mercado. Em especial, o diesel é utilizado na geração de energia elétrica e como combustível para maquinário e veículos de transporte de produtos e de passageiros. Os motores de combustão interna com ignição por compressão, como as máquinas agrícolas, trens, caminhões, embarcações marítimas e aeronaves, são exemplos de dispositivos e veículos que utilizam o óleo diesel para seu funcionamento.

O crescimento da população mundial e das atividades agroindustriais implica na necessidade de transporte ferroviário e rodoviário, que depende de uma frota de veículos a diesel cada vez maior. Mas, paralelamente aos benefícios obtidos com a utilização do óleo diesel como combustível, suas características físico-químicas resultam em um efeito secundário deletério para o meio ambiente e para a saúde humana.

O diesel é um hidrocarboneto derivado da destilação do petróleo de origem fóssil - pouco volátil, com nível de toxicidade médio, baixa inflamabilidade e altas concentrações de enxofre, de nitrogênio e oxigênio (Batts e Fathoni, 1991). Todavia, durante o processo de combustão, o óleo diesel libera gases poluentes maléficos para a saúde humana e para o meio ambiente, como o monóxido de carbono e os óxidos de nitrogênio que agravam o efeito estufa; e o dióxido de enxofre que é altamente cancerígeno (Ohyama *et al.*, 1999; Tsukue *et al.*, 2010).

Esses efeitos adversos aliados ao esgotamento das reservas de petróleo (da Silva *et al.*, 2009; Fukuda *et al.*, 2009) motivaram inúmeras pesquisas voltadas para a obtenção de combustíveis menos agressivos à natureza e à saúde humana. Dentre os combustíveis pesquisados os biocombustíveis ganharam grande destaque como opções mais adequadas tanto do ponto de vista funcional quanto econômico. Dentre os biocombustíveis destaca-se

o biodiesel, definido pela Lei Federal 11.097/2005 como um combustível biodegradável, oriundo de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou para geração de outro tipo de energia que substitua parcial ou totalmente o óleo diesel extraído do petróleo.

O uso do biodiesel, por determinação da Lei Federal 11.097/2005, tornou-se obrigatório em todo o território brasileiro, com a adição de 2% de biodiesel (B2) ao diesel fóssil até o ano de 2008 (art. 2º, § 1º). Esse volume representa 840 milhões de litros de biodiesel para uma demanda estimada de 43 bilhões de litros de óleo diesel no período. Em seguida, a resolução 2/2008 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) tornou obrigatório o uso de 3% de biodiesel (B3) ao óleo diesel fóssil a partir de 1º de julho de 2008.

Em 2009, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determinou, por meio da resolução 24/2009, o uso de 4% de biodiesel (B4), correspondente a 925 milhões de litros de biodiesel no mercado. Na sequência, as resoluções do CNPE 6/2009 e ANP 4/2010 anteciparam em três anos o uso do B5, previsto para ser comercializado em 2013, ou seja, a mistura do óleo diesel brasileiro para o consumidor final passou a conter 5% de biodiesel a partir de 1º de janeiro de 2010.

De acordo com dados da ANP o Brasil produziu 2,4 bilhões de litros de biodiesel em 2010, o que coloca o país entre os principais produtores e consumidores do biocombustível no mundo. Segundo informações do Boletim Mensal do Biodiesel divulgado pela ANP em dezembro de 2012, o país contabilizou quinze estados produtores de biodiesel, totalizando sessenta e cinco plantas autorizadas a produzir biodiesel, o que corresponde a uma capacidade de produção de 20.567,73 m³/dia (Figura 3.1).

Os estados de Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Piauí, Pará, Maranhão, Ceará, Mato Grosso, Paraná, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Rondônia e Bahia, possuem plantas com autorização para operar e comercializar o biodiesel. Algumas plantas dos estados de Goiás, Paraná, Ceará, Mato Grosso do Sul, Rondônia, Maranhão e Bahia não podem comercializar diretamente o biodiesel uma vez que possuem autorização apenas para fabricação, sendo a comercialização terceirizada. O estado do Mato Grosso destaca-se como o maior produtor de biodiesel no país com trinta e uma plantas em funcionamento (ANP, 2012).

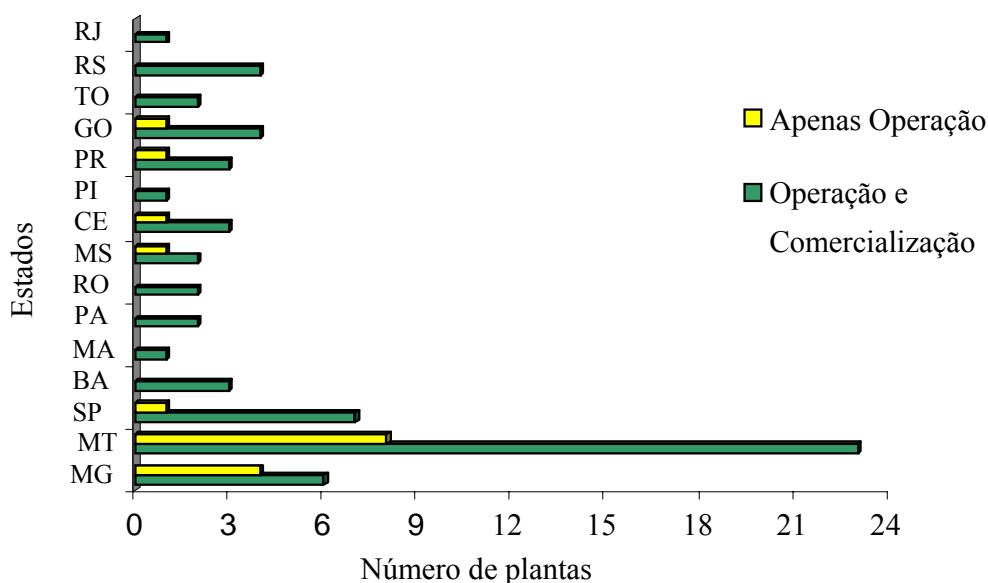


Figura 3.1 – Estados brasileiros com autorização para produção de biodiesel e número de plantas implantadas por estado (Dados retirados da ANP, 2012).

A produção e o consumo do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social. De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o país importa cerca de dez por cento do diesel que consome. Em 2001 a importação foi de 6.369.902 m³ de óleo diesel. Já em 2009, devido à blenda do biodiesel com o diesel esse número decresceu para 3.515.042 m³. Só em 2008, o país economizou cerca de US\$ 976 milhões ao dispensar a importação de 1,1 bilhões de litros de óleo diesel (ANP, 2010).

A produção de biodiesel pela União Européia, uma das principais produtoras do mundo, foi de 7.755.000 toneladas em 2008, o que representou um aumento de 35,7% em relação à produção de 2007. Embora, imponentes, esses números são substancialmente inferiores a real capacidade produtiva dos países envolvidos. Em 2004, a União Européia contava com oito países produtores de B100 – Alemanha, França, Itália, Áustria, Dinamarca, Reino Unido, Suécia e Espanha – com capacidade para produzir mais de 2.048.000 toneladas de biodiesel ao ano. Em 2005, o número de países produtores de B100 aumentou para 25, com capacidade produtora de 4.228.000 toneladas ao ano. Em 2007 essa capacidade subiu para 10.287.000 toneladas e, em 2011, com 254 plantas, a capacidade produtiva da União Européia chegou a 22.117.000 toneladas de biodiesel por ano. A Alemanha destaca-se como a maior produtora e consumidora da União Européia, seguida pela Espanha e França (da Silva *et al.*, 2009; EBB, 2010).

3.1.2 Produção do Biodiesel

Os óleos vegetais podem ser utilizados diretamente nos motores a combustão interna com ignição por compressão em substituição ao óleo diesel. Entretanto, devido à alta viscosidade dos óleos vegetais e gordura animal, o uso direto não é recomendado porque resulta em baixa atomização do combustível, na combustão incompleta e deposição de carbono no injetor de combustível e na câmara de válvulas, comprometendo o rendimento do motor (Giannelos *et al.*, 2002; Murugesan *et al.*, 2009).

Os principais métodos utilizados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e da gordura animal bem como melhorar as propriedades físicas do combustível são a micro-emulsificação, a pirólise, a diluição e a transesterificação. No método de micro-emulsificação, estruturas nanométricas fluidas são formadas por líquidos imiscíveis, no caso, água, óleo, um tensoativo (surfactante) e um solvente, geralmente um álcool de cadeia curta como metanol ou etanol. Por vezes pode incluir uma molécula anfifílica (cotensoativo) (Demirbas, 2009; Sharma *et al.*, 2008). A pirólise é um método no qual o óleo ou gordura animal é convertido em compostos de cadeias menores quimicamente similares ao óleo diesel a altas temperaturas, na ausência ou presença de um catalisador (Demirbas, 2009; Sharma *et al.*, 2008; Zabeti *et al.*, 2009). Na diluição é utilizado um solvente ou etanol para reduzir a viscosidade do óleo vegetal ou gordura animal (Demirbas, 2009). A transesterificação é o método mais utilizado na produção mundial do biodiesel. No processo os lipídeos reagem com um álcool levando a formação de ésteres alquílicos denominado biodiesel (Fjerbaek *et al.*, 2009; Fukuda *et al.*, 2009; Murugesan *et al.*, 2009).

De acordo com Nelson e Cox (2000), os lipídeos mais simples são os ésteres de ácidos graxos denominados triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gordura animal. O triglicerídeo é composto por uma molécula de glicerol ligada a três ácidos graxos, geralmente distintos, por ligações do tipo éster. Assim, o triglicerídeo é um composto apolar e hidrofóbico, uma vez que as hidroxilas polares do glicerol e os carboxilatos polares dos ácidos graxos fazem ligações do tipo éster.

A transesterificação se resume na reação química entre um éster (RCOOR') com um álcool ($\text{R}''\text{OH}$), produzindo um novo éster (RCOOR'') e um novo álcool ($\text{R}'\text{OH}$) (Figura 3.2). Nesse processo ocorre a reação entre o óleo vegetal advindo da prensagem de uma

oleaginosa com um álcool na presença de um catalisador, para torná-lo compatível com motores a combustão interna com ignição por compressão (Bajaj *et al.*, 2010; Murugesan *et al.*, 2009). Os produtos finais deste processo são (a) o biodiesel, um éster mono alquílico de ácido graxo e viscosidade menor que do triglicerídeo (DeOliveira *et al.*, 2006; Meng *et al.*, 2009; Moser, 2009; Nelson e Cox, 2000), e (b) o glicerol que é removido por decantação após o processo de transesterificação.

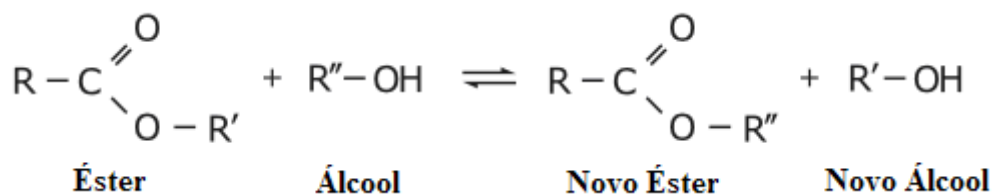


Figura 3.2 – Representação esquemática da reação geral do processo de transesterificação onde um éster reage com álcool na presença de um catalisador dando origem a um novo éster e um novo álcool.

O álcool mais usado na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel é o metanol, devido ao seu baixo custo comparado a outros álcoois - butanol, etanol e propanol. No Brasil, o programa Pró-Álcool deveria tornar o etanol economicamente mais viável que o metanol (DeOliveira *et al.*, 2006; Knothe, 2008), contudo o metanol ainda é o álcool mais utilizado na fabricação do biodiesel no país. Isso se justifica pelo fato da Petrobras ser a responsável por taxar os combustíveis impondo ao etanol um valor superior ao do metanol oriunda da destilação do petróleo.

O processo industrial de transesterificação ocorre na presença de um catalisador, tanto pela via metílica – quando o álcool utilizado é o metanol, como pela via etílica – quando o álcool é o etanol. A reação pode ser classificada em catálise ácida ou básica, bem como em heterogênea ou homogênea. Na catálise básica homogênea os catalisadores utilizados são o hidróxido de sódio ou potássio ou metóxido de sódio ou potássio (da Silva *et al.*, 2009; Moser, 2009). Na catálise ácida os catalisadores mais comuns são os ácidos: sulfúrico, metil sulfônico e clorídrico. Como resultado do processo reacional é obtido uma mistura líquida bifásica (biodiesel e glicerol) separada por decantação após a etapa de desidratação e recuperação do álcool. Resumindo, para cada mol de triglicerídeo (TAG) são produzidos três mols de biodiesel e um mol de glicerol (Yazdani e Gonzalez, 2007) (Figura 3.3). Por fim, o biodiesel puro denominado B100 é obtido pelo processo de purificação dos ésteres que consiste na sua lavagem com água.

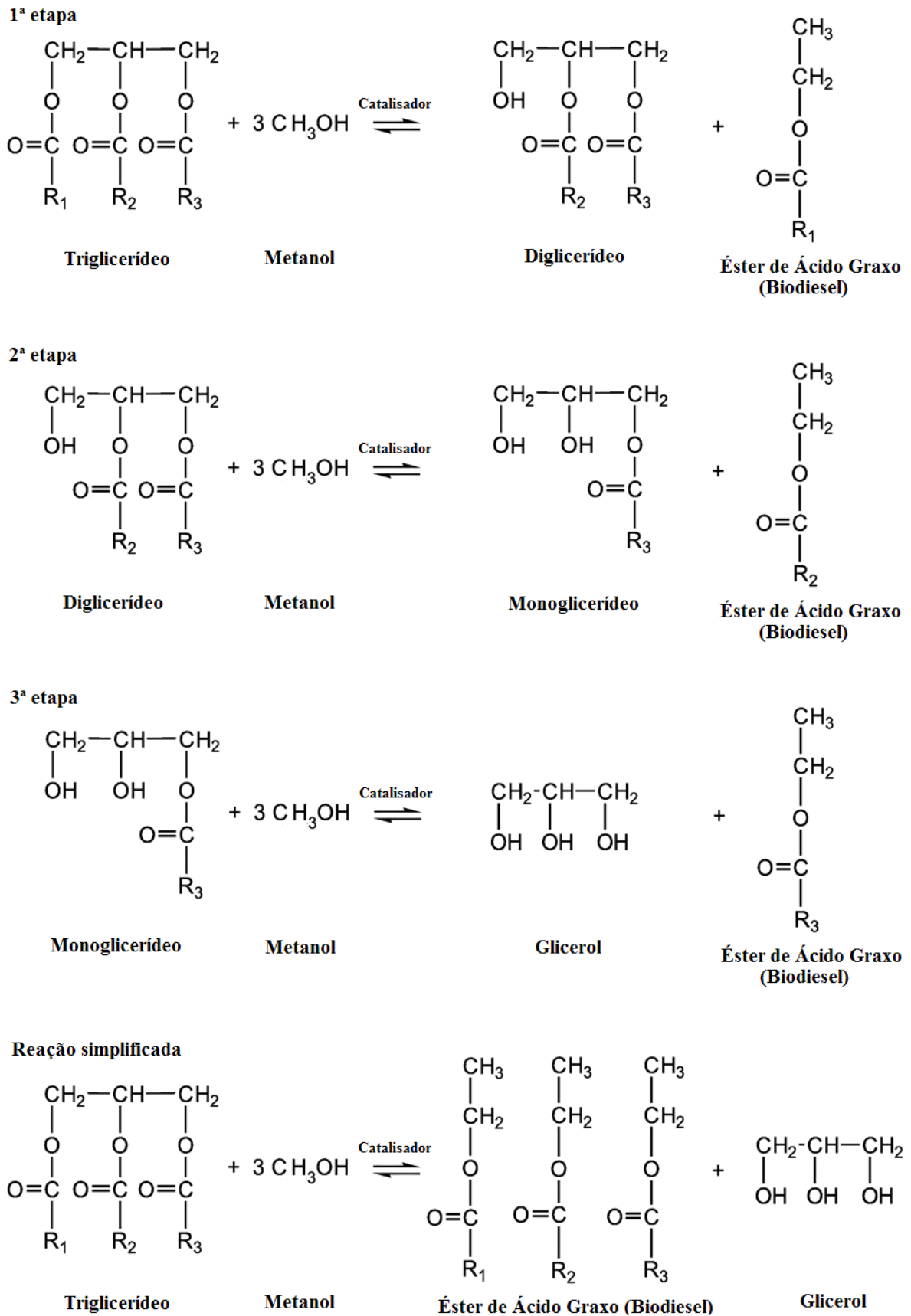


Figura 3.3 – Representação esquemática da reação de transesterificação do triglicerídeo com o álcool metanol, utilizando um catalisador dando origem a um éster de ácido graxo (biodiesel) e glicerol.

A purificação do biodiesel se faz necessária para remover o glicerol - que se encontra incluso no seio do biodiesel e, mesmo tendo uma densidade maior que a do biodiesel, a sua eliminação não se dá por completo. Além disso, essa etapa de purificação visa a neutralização do biodiesel que vem do processo de catalise básica com pH elevado, remoção dos ácidos graxos livres, do sabão, do catalisador, dos mono-, di-, e triglicerídeos que não reagiram durante o processo de transesterificação e do álcool. A água usada para lavar o biodiesel deve ter teor de acidez elevado para favorecer o processo de neutralização e a retirada dos triglicerídeos que não reagiram durante a transesterificação.

Como resultado da etapa de purificação é obtido uma água residuária oleosa de difícil tratamento biológico uma vez que a taxa de transferência do oxigênio (atmosfera / água) é reduzida e a concentração de nitrogênio na água é baixa reduzindo significativamente a síntese bacteriana (Knothe *et al.*, 2005; Metcalf e Eddy, 1991). A Figura 3.4 ilustra o fluxograma do processo de produção do biodiesel incluindo as etapas de purificação do biodiesel e de recuperação do glicerol bruto como o principal subproduto do processo.

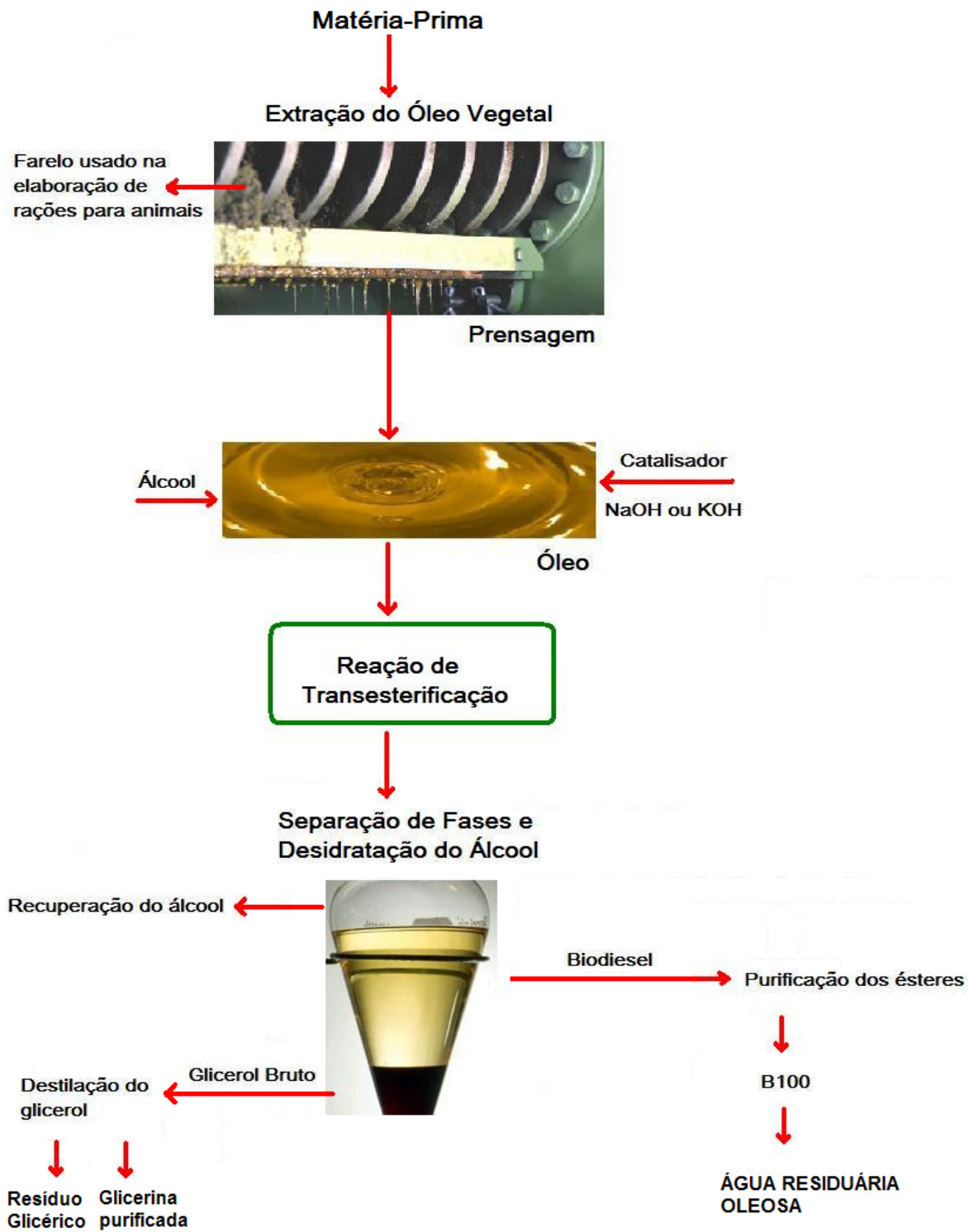


Figura 3.4 – Fluxograma ilustrativo da produção do biodiesel, glicerol e água residuária oleosa usando catalise básica.

Dentre as fontes renováveis de lipídeos utilizadas para a produção do biodiesel no mundo estão a gordura animal, o óleo de fritura usado, os óleos vegetais e as microalgas (da Silva *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2009; Pagliaro *et al.*, 2009; Yazdani e Gonzalez, 2007). A opção por uma destas fontes depende da disponibilidade e custo dela no país. Na China, por exemplo, predomina o uso de óleo de fritura usado; no Sudeste da Ásia, o óleo de palma; nos Estados Unidos, o óleo de soja (Meng *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2008); e na União Européia o óleo da canola (da Silva *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2009). No Brasil predomina o uso do óleo de soja, seguido pela gordura bovina (ANP, 2012). Em novembro de 2012, 70,63% da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel brasileiro foi o óleo de soja, 20,88% foi de gordura bovina e 4,61% foi de óleo de algodão (Figura 3.5).

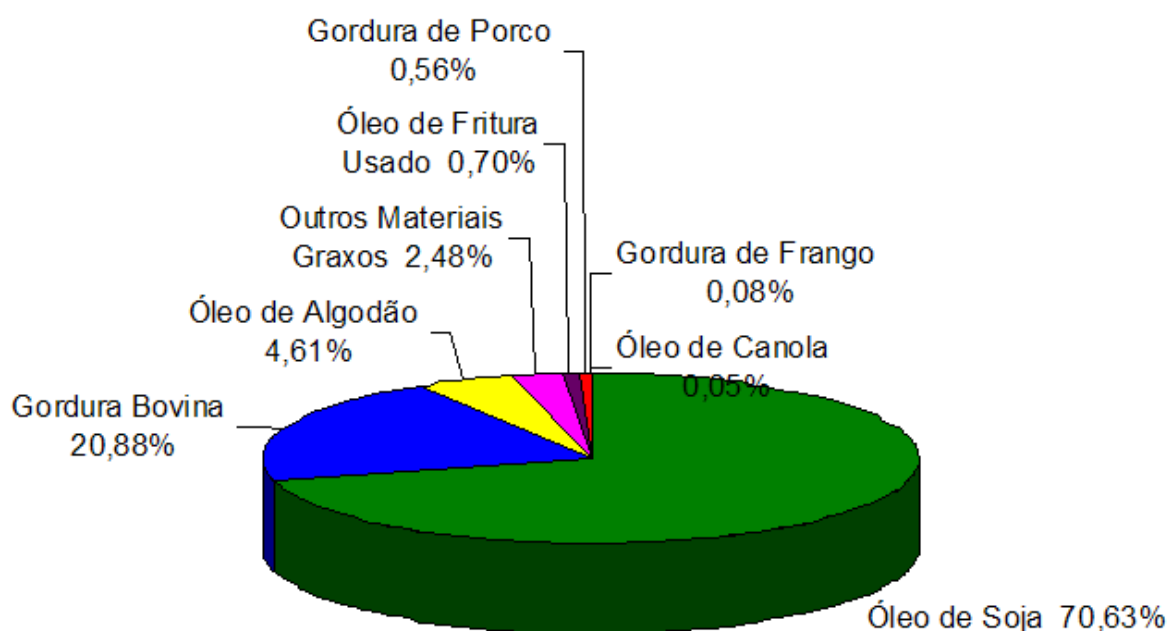


Figura 3.5 – Percentual de matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel, no Brasil, em novembro de 2012. (ANP, Boletim Mensal do Biodiesel de Dezembro de 2012).

A biodiversidade brasileira é rica em fontes potenciais de oleaginosas para a produção do biodiesel, como o amendoim, o babaçu, o coco, o dendê, a mamona, o pinhão-manso, a soja, o girassol, a palma, a canola e o algodão (ANP, 2010; DeOliveira *et al.*, 2006; Knothe, 2008; Moser, 2009; Pagliaro *et al.*, 2009). Além dessa biodiversidade, o país conta com extensa área para agricultura e clima diversificado, o que favorece a expansão de áreas cultiváveis (da Silva *et al.*, 2009).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS

Os óleos e graxas presentes na água residuária oleosa podem estar na forma livre ou emulsionada. Na forma livre, o óleo forma um sistema bifásico com a água. Nesse estado, as gotículas de óleo apresentam aproximadamente tamanho de 150 μm . Quando o óleo está emulsionado existe um sistema monofásico onde é impossível distinguir a água do óleo que estará presente no seio da fase aquosa na forma de gotículas com tamanhos inferiores a 20 μm . O processo de emulsificação da água pode acontecer por vários motivos, por exemplo, a turbulência provocada na água em alguma etapa do processamento industrial que pode favorecer a estabilização da fração oleosa na fase dispersante (Alther, 2008).

A estabilidade das emulsões água-óleo se deve à presença de micelas que são formadas devido à ação de um agente surfactante (sabão) que possui cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica. A parte hidrofóbica se liga a gotícula de óleo e a parte hidrofílica mantém contato com a água. Essa organização, chamada de micela, forma uma barreira que impede a aproximação de duas gotículas de óleos devido à repulsão eletrostática provocada pela parte hidrofílica.

O lançamento de efluentes oleosos em corpos d'água receptores deve obedecer à resolução CONAMA 430/2011 (art. 16, I) que complementa e altera a resolução CONAMA 357/2005. Em linhas gerais, a resolução preconiza que a água residuária a ser lançada em corpos hídricos receptores apresente valores de pH entre 5,0 e 9,0. Em relação aos óleos e graxas presentes cuja matéria-prima utilizada seja composta por óleos vegetais e/ou gordura animal, o teor máximo deve ser igual a 50 mg/L. Por isso, alguns tratamentos para efluentes oleosos tem sido aplicados mundialmente nas indústrias objetivando o seu descarte ou o reuso da água tratada na própria indústria.

Cada tipo de efluente industrial apresenta características distintas e a escolha do tratamento mais adequado deve considerar essas peculiaridades. Os tratamentos mais estudados para águas residuárias oleosas têm sido a eletrocoagulação (Brito *et al.*, 2012; Ngamlerdpokin *et al.*, 2011; Siles *et al.*, 2011); os processos oxidativos (Rizzo *et al.*, 2012); o biológico (Suehara *et al.*, 2005) e o processo de coagulação/floculação usando como coagulantes os sais metálicos ou polímeros sintéticos (Al-Shamrani *et al.*, 2002; Ngamlerdpokin *et al.*,

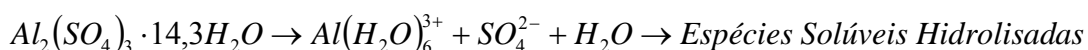
2011), sendo escassos os trabalhos em que tem sido avaliado o uso de polímeros naturais como coagulantes (Ahmad *et al.*, 2006; Bratskaya *et al.*, 2006).

O tratamento biológico visa acelerar o processo de degradação da matéria orgânica na água residuária de forma controlada em intervalo de tempo reduzido se comparado ao sistema natural. No tratamento biológico os compostos orgânicos são metabolizados a biogás, gás carbônico ou metano, pela ação dos microorganismos. Para que o processo de biodegradação da matéria orgânica seja efetivo é preciso que as condições dentro dos bioreatores sejam propícias à atividade microbiana. Nesse sentido parâmetros como pH do meio, tempo de contato, temperatura e, em condições aeróbicas, oxigênio (Von Sperling, 2005). Especificamente, a água residuária oleosa apresenta grau de dificuldade para que a decomposição pela via biológica aconteça de forma satisfatória. Isso é devido, por exemplo, a presença de óleos e/ou gorduras que reduzem a taxa de troca gasosa entre o meio líquido e a atmosfera e a baixa concentração de substâncias nitrogenadas (Suehara *et al.*, 2005).

Devido aos efeitos adversos causados pela presença dos triglicerídeos no processo de tratamento biológico das águas residuárias oleosas, torna-se necessário a inclusão de tratamentos físico-químicos que visem à remoção dos resíduos oleosos para que os mesmos possam ser tratados por processos biológicos.

O processo eletroquímico é usado no tratamento da água residuária visando à remoção de metais pesados, corantes, matéria orgânica e quebra de emulsões óleo-água. A técnica conhecida como eletrocoagulação, eletrofloculação ou eletroflotação consiste na aplicação de um potencial elétrico na água em questão através de dois eletrodos, um ânodo e um cátodo. A corrente elétrica provoca reações de oxi-redução nos eletrodos. O ânodo chamado de eletrodo de sacrifício é oxidado liberando íons solúveis Al^{+3} , Fe^{+2} ou Fe^{+3} que reagem com a água formando hidróxidos que irão atuar como coagulante. O fluxo de cargas favorece a desestabilização e a quebra das emulsões óleo-água, além de promover a coagulação das impurezas. A flotação dos flocos formados ocorre devido à adsorção de micro-bolhas de ar proveniente da eletrólise sofrida pela água (formação de gás oxigênio no ânodo e hidrogênio no catodo) (Wang *et al.*, 2006).

O tratamento físico-químico de resíduos oleosos por coagulação/floculação tem-se mostrado muito eficaz na desemulsificação de sistemas óleo-água. Os coagulantes mais empregados têm sido os sais inorgânicos de alumínio e ferro: sulfato de alumínio – $Al_2(SO_4)_3$, cloreto férrico – $FeCl_3$, sulfato ferroso – $FeSO_4$, sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, bem como polímeros catiônicos (Meysami e Kasaeian, 2005; Schons, 2008; Sohair *et al.*, 1980). Quando o sal de alumínio ou ferro entra em contato com a água provoca a formação de espécies solúveis hidrolisadas (Equação 3.1) que reduzem a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais favorecendo a agregação das impurezas. Quando sais de alumínio e ferro são adicionados em excesso as espécies hidrolisadas tendem a precipitar na forma de hidróxidos de $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ (Bratby, 1980).



Equação (3.1)

A principal desvantagem do uso de sais de alumínio no tratamento de águas para o abastecimento público é a concentração residual do alumínio na água. Embora a Organização Mundial de Saúde indique que o alumínio não representa risco à saúde, estudos têm demonstrado que além dos fatores ambientais e a predisposição genética a ingestão de alumínio está associada com o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas como a doença de Alzheimer. Essa associação se da ao fato do alumínio ser neurotóxico (Ferreira *et al.*, 2009; Rondeau *et al.*, 2000).

Os polímeros sintéticos e naturais, também conhecidos como polieletrólitos, são substâncias orgânicas constituídas por uma cadeia longa de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Como exemplo de polímero natural pode-se citar: amido, goma guar e quitosana. Entre os polímeros sintéticos podemos citar a poliacrilamida e óxido de polietileno. Os polímeros podem ser catiônicos quando possuem grupos funcionais positivos; aniônicos quando apresentam grupos funcionais negativos; não iônicos quando não possuem sítios ionizáveis atuando apenas como agente de adsorção; ou anfótero quando o polímero tem cargas positivas e negativas (Bratby, 1980; Metcalf e Eddy, 1991).

Os polímeros têm sido utilizados no tratamento da água como auxiliares no processo de coagulação e/ou floculação reduzindo a dose do coagulante base. Nesse caso, o polímero

age em conjunto com o coagulante principal favorecendo o processo de agregação e qualidade dos flocos formados. Excelentes resultados têm sido reportados com o uso de polímeros como coagulantes primários no tratamento de águas para abastecimento público e águas residuárias (Carvalho, 2006; Gamage e Shahidi, 2007; Rizzo *et al.*, 2008).

3.3 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

As águas superficiais e as águas residuárias apresentam tipicamente entre suas impurezas frações de sólidos em suspensão não sedimentáveis, tanto orgânicos como inorgânicos, microorganismos, bem como gotículas de líquidos imiscíveis como óleos e gorduras. Estas impurezas, denominadas colóides, com dimensões na faixa de 0,001 μm a 10 μm e área superficial específica elevada, tendem a formar sistemas ou dispersões coloidais. Em decorrência das elevadas áreas superficiais específicas dos colóides nas suspensões coloidais o efeito da força gravitacional é desprezível, predominando os fenômenos de superfície. A elevada área superficial favorece a adsorção de íons do meio na superfície dos colóides conferindo-lhes uma carga eletrostática. Como resultado surgem forças eletrostáticas repulsivas entre os colóides que impedem a aproximação e agregação dos mesmos, contribuindo assim para a estabilidade da dispersão coloidal.

Nos valores de pH das águas naturais e em águas residuárias com pH próximo da neutralidade, as partículas sólidas coloidais, comumente, possuem carga superficial negativa e ao entrar em contato com a água podem receber ou doar prótons. O colóide pode reagir com outros solutos; ou ainda uma substituição isomórfica na estrutura do colóide pode provocar a alteração das cargas. No caso específico das emulsões óleo-água, existe uma tendência das gotículas de gordura a adsorver íons negativos na sua superfície, preferivelmente íons hidroxilas (OH⁻) adquirindo assim carga superficial líquida negativa (Metcalf e Eddy, 1991; Wang *et al.*, 2005).

Dessa maneira, para viabilizar a remoção efetiva das impurezas de natureza coloidal é necessário efetuar a desestabilização das partículas minimizando as forças eletrostáticas repulsivas entre elas. A desestabilização dos colóides é realizada pelo processo de coagulação por meio da adição de eletrólitos, como sais de metais e/ou polímeros orgânicos naturais ou sintéticos. Imediatamente após a coagulação, deve ser efetuada a

etapa de floculação com o intuito de promover a agregação ou coalescência dos colóides desestabilizados, favorecido pelas forças de Van der Waals que predominam em pequenas distâncias. Nesse processo são formados agregados de maiores dimensões e massa específica que podem ser separados da água por sedimentação, flotação ou filtração, combinados ou não (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Nos sistemas óleo-água o processo de coagulação, muitas vezes combinado com outro método, atua na desestabilização da emulsão e favorece a agregação das gotículas de óleo na forma de floco. Durante a desemulsificação do sistema a agregação das gotículas de óleo acontece devido à redução da carga da superfície líquida favorecendo a aproximação das gotículas de óleo que se encontram estabilizadas devido à repulsão eletrostática. A aglomeração das gotículas de óleo se dá pelas forças de Van der Waals. A carga superficial da gotícula de óleo é reduzida em decorrência da redução do potencial repulsivo da dupla camada elétrica devido à presença de um eletrólito com carga oposta. O tamanho do floco formado depende do tamanho da gotícula de óleo, das características químicas e físicas da água residuária, do coagulante escolhido e da concentração utilizada. De acordo com os estudos de Hempoonsert *et al.* (2010) a eficiência da remoção do óleo está relacionada com a quantidade e o tamanho das gotículas de óleo capturadas pelo floco. Os resultados do estudo também indicaram que o pH e a temperatura da água residuária, no momento do tratamento, tem influência na quantidade de gotículas que o floco consegue capturar e no tamanho do floco formado.

Os mecanismos para induzir a desestabilização dos colóides, no processo de coagulação com sais inorgânicos, para posterior remoção são: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes. O mecanismo predominante no processo de coagulação depende, dentre outros fatores, do tipo e dose do coagulante empregado, das características da água como pH, turbidez, temperatura, alcalinidade, assim como a presença de partículas em estado coloidal e em suspensão (Di Bernardo e Dantas, 2005).

O mecanismo de compressão da dupla camada elétrica acontece quando contra-íons de carga elevada, como íons bivalentes e trivalentes, são adicionados a uma dispersão coloidal. Essas espécies penetram na dupla camada difusa que circunda os colóides tornando-a mais densa, fina e com menor volume, o que favorece a redução das forças

eletrostáticas de repulsão entre as partículas contribuindo para a desestabilização da dispersão coloidal (Di Bernardo e Dantas, 2005) (Figura 3.6).

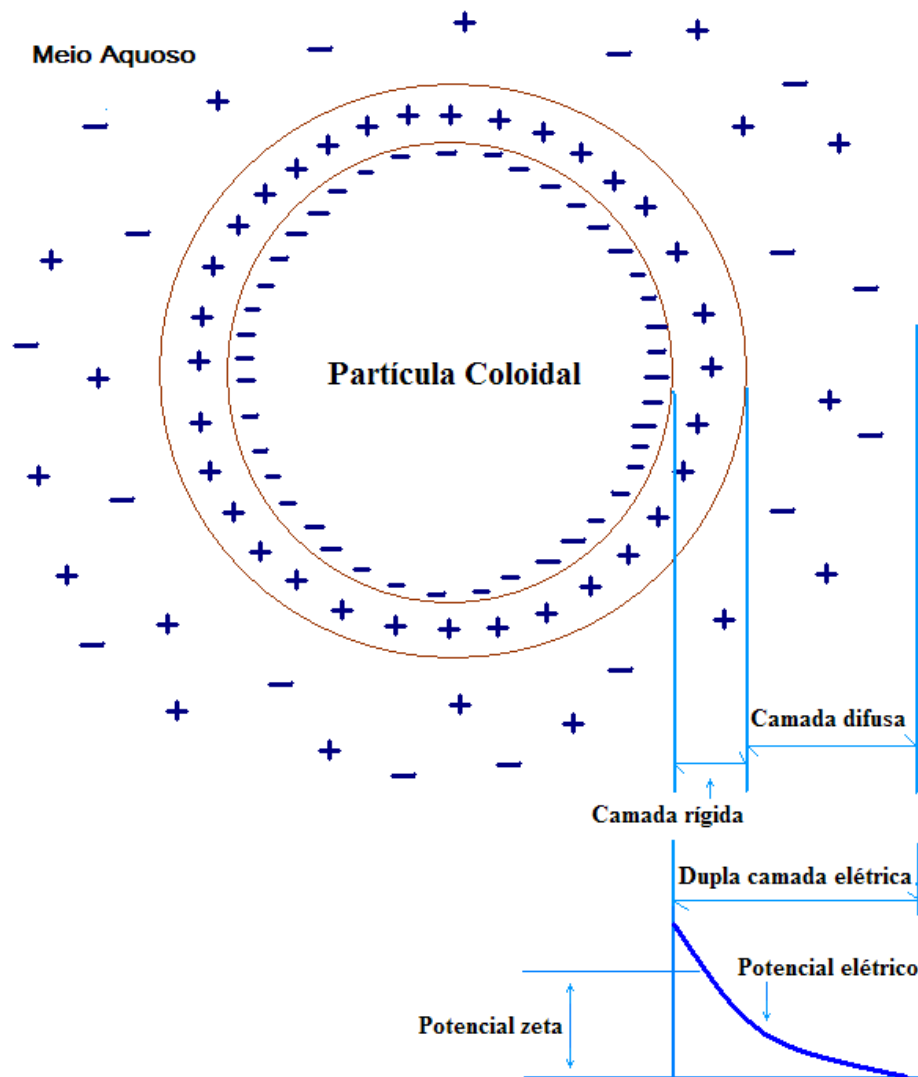


Figura 3.6 – Esquematização da dupla camada elétrica (Adaptado de Di Bernardo e Dantas, 2005).

A adsorção e neutralização de carga é o mecanismo que desestabiliza as partículas por meio da adsorção de espécies hidrolisadas na superfície dos colóides. A adição de sais de cátions metálicos na água promove uma série de reações de hidrólise levando à produção das espécies hidrolisadas solúveis, carregadas positivamente que neutralizam a carga dos colóides possibilitando a aproximação entre eles. A desestabilização por adsorção e neutralização de cargas é um processo estequiométrico. Assim, a dose de coagulante requerida aumenta à medida que aumenta a concentração das partículas coloidais. Entretanto, a super dosagem de espécies absorvíveis pode causar reversão de carga do colóide e promover a re-estabilização do sistema coloidal (Amirtharajah e Mills, 1982).

A coagulação pelo mecanismo de varredura ocorre quando os coagulantes a base de sais metálicos são adicionados em concentrações suficientemente altas que permitam a formação de precipitados de hidróxido metálico ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Os colóides poderão ser envolvidos durante ou após a formação dos precipitados, levando à formação de agregados de maiores dimensões, denominados flocos. A formação de precipitados depende da quantidade de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns íons presentes na água, como o íon sulfato (Amirtharajah e Mills, 1982).

Diferente dos sais inorgânicos, os mecanismos atuantes na coagulação por polímeros são essencialmente de adsorção e formação de pontes. Quando polímeros de cadeia molecular longa são adicionados no meio, os sítios reativos dos polímeros se ligam à superfície do colóide, enquanto o resto da cadeia polimérica livre funciona como uma ponte para a adesão a outra partícula coloidal. Caso a concentração de colóides no meio seja baixa ou haja excesso de polímero no meio a cadeia polimérica livre poderá ser adsorvida novamente na superfície do colóide previamente capturado, o que poderá provocar a re-estabilização do colóide. Da mesma forma, uma agitação vigorosa ou duradoura é capaz de promover a re-estabilização do colóide visto que tais condições operacionais tendem a romper as ligações formadas entre polímero e colóide, liberando a cadeia polimérica inicialmente livre que irá interagir novamente com o colóide original (Wang *et al.*, 2005).

A floculação é um processo físico realizado sob agitação relativamente lenta de forma a aproximar os colóides desestabilizados favorecendo a aglutinação e a formação de flocos de dimensões maiores e, conseqüentemente, facilitando a remoção das impurezas na etapa de filtração, flotação ou sedimentação. A formação do floco pode ocorrer por floculação pericinética ou ortocinética (Lawler, 1997)

Na floculação pericinética as colisões ocorrem logo após a desestabilização dos colóides devido ao movimento browniano. A maior eficiência desse processo acontece quando o tamanho da partícula é inferior a 1 μm . As colisões na floculação ortocinética são decorrentes do gradiente de velocidade induzido no líquido. O processo é mais eficaz quando as partículas são maiores que 1 μm . Durante a separação gravitacional, a movimentação das partículas ainda pode provocar colisões efetivas contribuindo para aumentar o tamanho do floco (Lawler, 1997).

3.4 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero derivado da desacetilação da quitina, um polissacarídeo natural que compõe o exoesqueleto de crustáceos, como o caranguejo (15-30%) e o camarão (30-40%), também presente nos insetos (5-25%), nas ostras (3-6%), na lula (20-40%) e nos fungos (10-25%). A quitina é obtida pela desmineralização e desproteínização em meio alcalino da estrutura polissacarídea presente em vários animais (Kurita, 2006).

Em 1811 o francês Henri Braconnot descobriu a quitina nas paredes dos cogumelos – representante do Reino Fungi. Por estar presente na formação estrutural de grande parte dos animais e fungos a quitina ou β -(1 \rightarrow 4)-2-acetoamido-2-deoxy-D-glucosamina (Figura 3.7) é o segundo polissacarídeo natural mais abundante na Terra, ficando atrás apenas da celulose (Figura 3.8). A quitina e a celulose apresentam estrutura química muito parecida, mas suas propriedades são distintas. Payen, em 1843, descobriu a presença de nitrogênio no C-2 das unidades glicosídicas da quitina, no lugar das hidroxilas observadas na celulose (Knorr, 1991; Roberts, 1992).

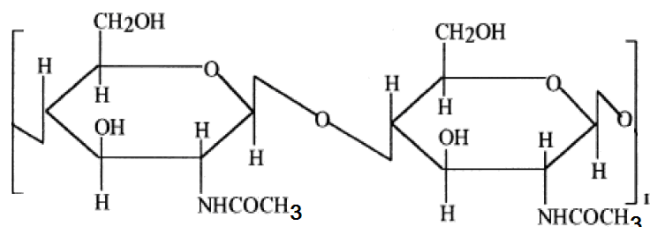


Figura 3.7 – Estrutura química da quitina.

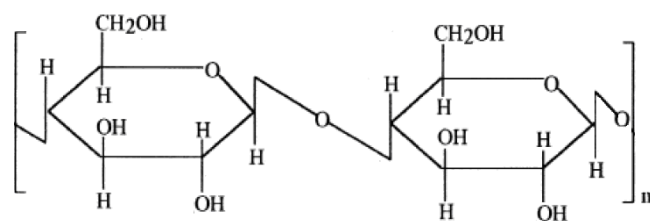


Figura 3.8 – Estrutura química da celulose.

A quitosana (Figura 3.9) foi descoberta em 1859, quando o francês C. Rouget ferveu hidróxido de potássio com quitina (Roberts, 1992). A conversão da quitina em quitosana ocorre em meio alcalino quando há a protonação da função amina na posição C-2 do D-glucosamina formando o biopolímero catiônico que chamamos de quitosana (Renault *et al.*, 2009; Rinaudo, 2006). A quitosana é um polímero bastante versátil porque, dependendo do grau de desacetilação – quantidade de grupamentos acetamínicos (NHCOCH₃) que serão substituídos por grupos aminas (NH₂) – aumenta a sua capacidade de interagir com outras diversas substâncias. Desta forma, a quitosana apresenta unidades β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucosamina e β-(1→4)-2-acetoamido-2-deoxy-D-glucosamina (Kurita, 2006).

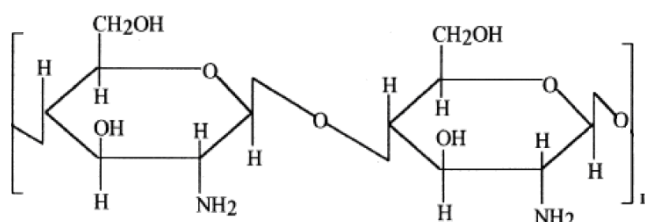


Figura 3.9 – Estrutura química da quitosana.

A quitosana caracteriza-se por ser atóxica, biodegradável, biocompatível, solúvel na presença de ácidos fortes e baixa solubilidade em água para valores de pH neutro e alcalinos (Janegitz *et al.*, 2007; Rinaudo, 2006; Roberts, 1992). Pode ser encontrada na forma de gel, solução, pó, filme e fibra.

A degradação da quitina e da quitosana se deve, principalmente, a enzima quitosanase produzida por vários microorganismos como, por exemplo, *Arthrobacter sp.*, *Aspergillus sp.*, *Bacillus sp.* e *Streptomyces sp.* encontrados em diversos ecossistemas. A biodegradabilidade da quitina e da quitosana estudada por Makarioslaham e Lee (1995) alcançou degradação total para ambos os polímeros, em condições naturais, no solo, em seis meses.

A configuração molecular final da quitosana, que lhe confere inúmeras aplicabilidades, está diretamente relacionada ao grau de desacetilação, ao peso molecular e a sequência dos grupos amina e acetamínicos presentes, conferindo-lhe propriedades físico-químicas variadas como solubilidade, viscosidade, interações físico-químicas e biodegradabilidade (Huang *et al.*, 2000; Kanauchi *et al.*, 1995; Kittur *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 1996). Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas da quitosana.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas da quitosana comercial.

Propriedade	Característica
Fórmula molecular	$(C_6H_{12}O_4N)_n$
Massa molar	$10^4 - 10^6$ g/mol
Peso molecular	100.000 – 1.200.000 Dalton
Grau de desacetilação	60 – 95%
Aparência	Pó branco quando extraído/desacetilado Líquido incolor e viscoso quando diluído

O despertar para as pesquisas da aplicabilidade da quitina e da quitosana remonta à década de 1970. Em 1986, o Japão, um dos maiores produtores de quitina do mundo, produzia quitina e quitosana em escala comercial e contava com quinze indústrias operando no país (Hirano, 1989; Kumar, 2000).

A quitosana é amplamente empregada na medicina, inclusive na medicina veterinária principalmente como, por exemplo, cicatrizante, regulador do sistema imunológico, anticoagulante, inibidor de células tumorais, na liberação controlada de fármacos, na engenharia de tecidos e na terapia gênica (Khor e Lim, 2003; Senel e McClure, 2004; Shi *et al.*, 2006). Na indústria de cosméticos é usada na produção de creme dental, umectante para a pele, lente de contato, filtro solar e nos cuidados com o cabelo, sobretudo no controle eletrostático (Hirano *et al.*, 1991; Prashanth e Tharanathan, 2007).

Embora a quitosana não seja digerível pelo homem, ela é utilizada na indústria alimentícia como fibra alimentar, como auxiliar na redução da absorção de gordura e do colesterol. Possui ação de proteção nas frutas devido às propriedades anti-bactericida e fungicida, e é usada como espessante e estabilizante de molhos (Guzey e McClements, 2006; Kanauchi *et al.*, 1995). Na agricultura é usada no controle de doenças, e aplicada na liberação controlada de fertilizantes e nutrientes no solo (El Hadrami *et al.*, 2010).

Elwakeel (2010) publicou uma revisão de literatura sobre as aplicações da quitosana no tratamento da água e da água residuária e constatou que o número de pesquisas utilizando a quitosana vem crescendo consideravelmente. Entretanto, a grande maioria das pesquisas é voltada para avaliar o desempenho da quitosana e escassos são os trabalhos que tentam

entender o mecanismo de ação da quitosana na remoção das impurezas. Contudo, o autor mostra que existe um consenso na literatura sobre os sítios reativos hidroxilas e em especial os grupos amina que conferem a quitosana grande versatilidade.

Estudos recentes têm demonstrado a eficiência da quitosana como coagulante orgânico no tratamento de águas e águas residuárias, inclusive águas residuárias oleosas. Esse polímero natural apresenta potencial para remover íons metálicos, corantes, turbidez, matéria orgânica, reduzir odores, e tem se mostrado eficaz na remoção de óleos e graxas. Além disso, por ser biodegradável, pode substituir os polímeros sintéticos que geralmente acarretam algum dano à saúde e impactam o meio ambiente (Bhatnagar e Sillanpaa, 2009; Gamage e Shahidi, 2007).

3.5 TRATAMENTO DE RESÍDUO OLEOSO POR PROCESSOS BASEADOS EM COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Com o objetivo de tratar água residuária proveniente da purificação do biodiesel, produzido a partir de óleo de cozinha usado, Siles *et al.* (2010) realizaram o tratamento em três etapas: desemulsificação, eletrocoagulação e tratamento biológico. Um pré-tratamento do resíduo para remoção de parte da fração oleosa foi feito pelo processo de desemulsificação com ácido sulfúrico, seguido de eletrocoagulação (12 V e 1,5 A). A DQO_{total} inicial foi de 428 g/L e a taxa de remoção obtida foi considerada adequada para o preparo do substrato utilizado no processo biológico. Entretanto, o valor final da DQO_{total} , após o pré-tratamento, não foi informado, de modo que não é claro o que foi considerado como um valor adequado de remoção. É possível que os autores tenham considerado essa informação irrelevante por terem utilizado a $DQO_{solúvel}$ no preparo do substrato para a digestão anaeróbia. Entretanto, o valor inicial da $DQO_{solúvel}$ também não foi relatada.

Em novo estudo Siles *et al.* (2011), compararam a eficácia dos processos físico-químicos de coagulação/floculação/centrifugação e eletrocoagulação, seguidos de processo biológico no tratamento de água residuária com as mesmas características do estudo de 2010. Previamente foi realizada a desemulsificação com H_2SO_4 da água residuária. Na sequência foi realizada a coagulação/floculação em um reator estático com pH da água residuária de 9,26, utilizando o coagulante policloreto de alumínio a 18% (v/v) (0,2 mL/L). Nos ensaios

de Jar test o tempo de mistura rápida foi de 2 minutos e de 1 minuto para mistura lenta. O motivo para utilizar esses tempos de mistura não foi discutido, mas uma possível explicação pode ser o fato de que a água residuária é de difícil homogeneização. Nesse caso, a escolha dos tempos de mistura pode favorecer uma melhor dispersão do coagulante no seio da emulsão. Os critérios utilizados para determinar a velocidade de mistura também não foram relatados o que dificulta a replicação dos parâmetros de operação em novos estudos.

A remoção da DQO_{total} para os processos de eletrocoagulação e coagulação/floculação foi de 45% e 63%, respectivamente. Após o tratamento biológico a remoção da DQO_{total} foi de 99% para a água tratada por eletrocoagulação/tratamento biológico e de 94% para o processo de coagulação/floculação/tratamento biológico. O tratamento de águas residuárias oleosas por processo biológico é bastante complexo devido à alta concentração da fração oleosa, baixa concentração de compostos nitrogenados e de outros compostos presentes na água, que atuam como inibidores do crescimento microbiano. Dessa forma, o pré-tratamento realizado por processos físico-químicos é essencial para a criação de um ambiente propício à atividade dos microorganismos, como encontrado nos trabalhos de Siles *et al.* (2010 e 2011).

Siles *et al.* (2011) também relatam como resultado do tratamento físico-químico da água residuária, um aumento de 22% e 24% na condutividade para os processos de eletrocoagulação e de coagulação/floculação, respectivamente. Esse aumento poderia estar relacionado ao alcalinizante usado e/ou à presença de alumínio residual na água tratada.

Já Ngamlerdpokin *et al.* (2011) avaliaram a eficácia do tratamento da água residuária resultante da purificação do biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais) pelos processos de coagulação e eletrocoagulação. Inicialmente foi feita a desemulsificação (H_2SO_4 ou HNO_3 ou HCl) da água residuária. No processo de coagulação o pH variou de 4,5 a 10 e a dose do coagulante sulfato de alumínio variou de 0 - 6,0 g/L. Os resultados mostraram maior remoção da DQO_{total} (97,5%), e de óleos e graxas (98,2%), obtida em pH 6,0 e dose de sulfato de alumínio de 2,0 g/L no processo de coagulação. Já no processo de eletrocoagulação a remoção da DQO_{total} atingiu 99,6%. A remoção de óleos e graxas chegou a 99,5%, após 4 horas de operação. Esses resultados mostram que ambos os

processos de tratamento são eficazes na remoção da DQO_{total} e dos óleos e graxas originalmente presentes na água residuária.

As velocidades da mistura rápida (100 – 300 rpm) e da mistura lenta (40 rpm) foram apresentadas em rpm não sendo possível deduzir o gradiente de velocidade utilizado nos ensaios. Também não foram informadas a geometria dos reatores, a dimensão da paleta e nem a marca do equipamento de Jar test utilizado, o que dificulta a replicação das condições operacionais desse estudo.

Ao comparar os resultados obtidos por Siles *et al.* (2011) com Ngamlerdpokin *et al.* (2011) referentes aos processos de eletrocoagulação e coagulação com etapa prévia de desemulsificação, a remoção da DQO obtida por Ngamlerdpokin *et al.* (2011) parece mais eficiente. Siles *et al.* (2011) só conseguiram atingir valor de remoção da DQO próxima ao de Ngamlerdpokin *et al.* (2011) após etapa de tratamento biológico. Embora as duas águas residuárias avaliadas tenham sido provenientes de usina de biodiesel, é possível que as diferenças encontradas sejam devidas às características dessas águas, visto que foram utilizadas matérias-primas diferentes na produção do biodiesel.

Brito *et al.* (2012) avaliaram o processo de eletrofloculação, usando eletrodos de alumínio no tratamento da água residuária proveniente da purificação do biodiesel visando um possível reaproveitamento da água na própria usina. As amostras foram diluídas dez vezes e então submetidas ao método de espectrometria UV-VIS para detecção da concentração dos ácidos graxos presentes no subnadante.. Após 24 horas de operação (12V e 0,1 A) a concentração de ácidos graxos foi dez vezes menor que a concentração inicial e a turbidez da água residuária diminuiu 80%. Os autores concluíram que a água atingiu características similares a água de abastecimento e por tanto passível de reutilização no processo de purificação do biodiesel.

Jaruwat *et al.* (2010), avaliaram a eficiência da remoção da DQO_{total} e de óleos e graxas da água residuária advinda da purificação do biodiesel, produzido a partir de óleo de cozinha usado, pelo processo de eletro-oxidação. Inicialmente foi feita a desemulsificação com H_2SO_4 da água residuária, obtendo uma remoção da DQO_{total} entre 40 e 70% e dos óleos e graxas de 87 a 98%. Na sequência, a água foi submetida ao processo de eletro-oxidação

usando eletrodos de Ti/RuO₂, alcançando remoção total da DQO e dos óleos e graxas após 7 horas de operação.

Dentre as pesquisas aqui revisadas, essa foi a única que avaliou a remoção da DQO_{total} e dos óleos e graxas após a etapa de desemulsificação. Esse dado é importante quando se pretende também realizar o tratamento biológico. Como parte da fração oleosa é removida na etapa de desemulsificação, e dependendo das características da água utilizada, a fração removida pode ser suficiente para a utilização direta da água no tratamento biológico. Isso porque os óleos e graxas, inibidores do crescimento microbiano, podem atingir remoção de 98%.

Sohair *et al.* (1980) utilizaram o processo de coagulação/floculação seguido de flotação por ar dissolvido no tratamento de água residuária oriunda da extração do óleo de algodão. Os coagulantes avaliados foram o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, que apresentaram resultados similares. Para o valor de pH de coagulação 6,8 e dose de 36 mg/L de sulfato de alumínio foi removido 95,9% da DQO_{total} e 99,0% dos óleos e graxas. Quando o coagulante cloreto férrico foi utilizado em pH de coagulação 6,4 e dose de coagulante 123 mg/L as remoções da DQO_{total} e de óleos e a graxas foram, respectivamente, 96,0% e 99,1%. A relação ar/sólido empregada na etapa de flotação foi de 0.008.

Utilizando o mesmo processo de coagulação/floculação seguido de flotação por ar dissolvido, Al-Shamrani *et al.* (2002) procederam a remoção da fração oleosa de uma emulsão óleo-água. Foi utilizado o flotatest da Capital Controls, Oxford-shire e os coagulantes sulfato alumínio e sulfato de ferro. A mistura rápida aconteceu na faixa de 100 - 400 rpm (gradiente de velocidade 60 – 250 s⁻¹) e a mistura lenta na faixa de 20 - 80 rpm (gradiente de velocidade 12 – 60 s⁻¹). A remoção de óleos e graxas foi de 99,3% em pH 8,0 para dose de sulfato de alumínio de 0,10 g/L e 99,94% em pH 7,0 empregando 0,12 g/L de sulfato de ferro. Foi observado que a estabilidade da emulsão é mais sensível à variação do pH do que à dose de coagulante.

Ainda utilizando o mesmo processo físico-químico, Rattanapan *et al.* (2011) trataram a água residuária oleosa gerada na purificação do biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais. Inicialmente os autores verificaram o desempenho dos coagulantes sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e cloreto férrico no processo de coagulação/floculação.

Antes de iniciar os ensaios de Jar test foi feita a desemulsificação com H_2SO_4 da água residuária. A velocidade utilizada foi de 100 rpm, durante 1 minuto, para a mistura rápida e de 30 rpm, durante 20 minutos, para a mistura lenta. A melhor remoção foi obtida com o sulfato de alumínio e, por isso, esse foi o coagulante escolhido para etapa seguinte de flotação por ar dissolvido. Os resultados mostraram cerca de 80% a 90% de remoção da DQO_{total} e 98% a 99,6% de óleos e graxas. Os valores da DQO_{total} obtidos durante o processo de coagulação não foram apresentados.

Sohair *et al.* (1980), Al-Shamrani *et al.* (2002) e Rattanapan *et al.* (2011) utilizaram o mesmo processo para estudar a remoção da fração oleosa de águas residuárias, exceto pelo fato que Rattanapan *et al.* (2011) realizaram também um pré-tratamento. Os três estudos tinham em comum, dentre seus objetivos, investigar o índice de remoção dos óleos e graxas. Os resultados mostraram percentuais de remoção semelhantes entre os três estudos sugerindo que, aparentemente, o processo de coagulação/floculação seguido de flotação por ar dissolvido, seria suficiente para a obtenção dos resultados. A etapa de desemulsificação, realizada por Rattanapan *et al.* (2011), parece irrelevante para aumentar a remoção dos óleos e graxas.

Embora várias pesquisas abordem o uso do biopolímero quitosana como coagulante no tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias (Spinelli, 2001; Vaz, 2009), poucos são os trabalhos que avaliam sua aplicação no tratamento de efluentes oleosos. Na busca realizada para este estudo, não foram encontrados na literatura especializada, trabalhos que avaliem o desempenho da quitosana como coagulante no tratamento físico-químico de água residuária proveniente do processo de purificação do biodiesel. Os trabalhos encontrados referem-se ao uso do biopolímero no tratamento de águas oriundas de outras fontes.

Rizzo *et al.* (2008), por exemplo, utilizaram o processo de coagulação para avaliar a eficácia da quitosana no pré-tratamento de água residuária gerada em uma indústria de azeite de oliva. Na sequência, a água foi tratada por processos oxidativos avançados - fotocatalise (TiO_2), fenton ($FeSO_4$) e foto-fenton (H_2O_2). As doses de quitosana avaliadas variaram entre 0,1 g/L e 0,6 g/L e o pH de coagulação variou de 4,3 a 6,0. O parâmetro avaliado na etapa de coagulação foi a remoção dos sólidos totais em suspensão (inicial – 6,7 g/L), o qual atingiu 81% quando foi empregada uma dose de 0,4 g/L de quitosana em

pH de coagulação 4,3. A concentração de sólidos totais em suspensão aumentou quando a dose de coagulante aplicada foi maior o que, segundo os autores, ocorreu devido ao fenômeno de re-estabilização. Após os processos oxidativos avançados a remoção da DQO variou entre 81% e 93%. O valor da DQO na primeira etapa do estudo não foi relatado.

Ahmad *et al.* (2006) também realizaram ensaios de coagulação/sedimentação para comparar a quitosana com os coagulantes a base de sais metálicos, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio. Nesse estudo, foi comparada a eficácia dos coagulantes na remoção da fração oleosa presente na água residuária advinda de indústria de óleo de palma. Os ensaios foram realizados em escala de bancada usando equipamento de Jar test empregando velocidade da mistura rápida de 100 rpm com duração de 5 a 60 minutos. As doses da quitosana variaram de 0,08 g/L a 0,8 g/L e as doses do sulfato de alumínio e do cloreto de polialumínio variam de 0,5 g/L a 8,0 g/L. O pH de coagulação foi mantido na faixa de 3,0 a 6,0.

Os resultados indicaram que a quitosana foi mais eficiente na remoção da fração oleosa quando comparada com os demais coagulantes estudados. A adoção de uma dose de 0,5 g/L de quitosana em pH 4,0, sob agitação por 15 minutos e 20 minutos de sedimentação, resultou em 99% de remoção dos óleos e graxas. Por outro lado, foi necessário o uso de 8,0 g/L de sulfato de alumínio e 6,0 g/L de policloreto de alumínio e pH de coagulação igual a 4,5, sob agitação durante 30 minutos seguido de 50 minutos de sedimentação, para obter o mesmo percentual de remoção obtido com a quitosana. Nessas condições, o sulfato de alumínio foi o coagulante que apresentou pior desempenho no tratamento da água residuária oleosa.

A comparação entre os níveis de remoção da fração oleosa de água residuárias obtidas nos diferentes estudos é limitada pelo fato de que as águas utilizadas foram oriundas de fontes diferentes e geradas pelo uso de múltiplas matérias-primas. Os parâmetros avaliados também foram diferentes, conforme os objetivos de cada estudo, dificultando ainda mais as tentativas de comparar os índices de remoção das frações oleosas das águas. Mas, ainda assim, os estudos permitem concluir que, independente da tecnologia utilizada e do coagulante ou eletrodo empregado, os processos físico-químicos foram eficazes na remoção da matéria orgânica com percentuais de remoção que atingiram valores entorno de 90%. Chama a atenção o fato de que os estudos, de modo geral, não explicitam os

critérios utilizados pelos pesquisadores para a adoção de determinada a faixa de pH de coagulação e da dose de coagulante avaliada nos ensaios em escala de bancada.

Como evidenciam os resultados dos estudos, comumente para se alcançar altos níveis de remoção da fração oleosa que permitam o tratamento posterior deste resíduo por processo biológico para fins de lançamento em corpos receptores ou ainda para o reuso da água tratada na própria indústria, são necessárias elevadas doses de coagulantes inorgânicos. Entretanto, esses coagulantes apresentam o agravante de gerar grandes volumes de lodo residual, com alto teor de alumínio ou ferro, que o torna um resíduo sólido de difícil disposição e tratamento. Ainda, o residual de alumínio e ferro na água residuária obtida por esses processos também pode ser elevado, o que pode inviabilizar o seu tratamento posterior por processo biológico, por serem tóxicos ao metabolismo microbiano (Rondeau *et al.*, 2000).

A quitosana é um biopolímero natural e renovável que apresenta potencial como agente de coagulação no tratamento de águas residuárias oleosas. Ela é capaz de promover a desestabilização das cargas negativas da superfície das gotículas de óleo e gorduras presentes nos resíduos oleosos. Esse processo ocorre devido às interações entre os colóides e os grupos aminas (NH₂) presentes na estrutura do polímero e que, em níveis de pH levemente ácidos, se encontram carregados positivamente (Bhatnagar e Sillanpaa, 2009).

Além disso, o tratamento físico-químico com a quitosana não acarreta danos conhecidos à saúde. Seus impactos ao meio ambiente são também menores quando comparado aos coagulantes tradicionalmente usados, como o sulfato de alumínio, que pode desencadear doenças neurodegenerativas e cujos resíduos são perigosos e requerem tratamento antes da disposição final. Embora o custo da quitosana seja considerado elevado, (por volta de R\$ 80,00 o quilo) seu uso ainda apresenta a vantagem de gerar um lodo biodegradável (Renault *et al.*, 2009) o que pode facilitar o gerenciamento e disposição dos resíduos oriundos das etapas de coagulação/floculação da água residuária.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fase experimental da pesquisa foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Análise de Águas (LAA), do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Para estudar o desempenho dos coagulantes no tratamento da água residuária oriunda do processo de purificação do biodiesel, foram realizados ensaios de coagulação/floculação/separação gravitacional em escala de bancada. Os coagulantes examinados foram o sulfato de alumínio e a quitosana. As águas residuárias da purificação do biodiesel utilizadas no estudo foram cedidas por uma usina de produção de biodiesel.

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Para a execução dos experimentos foram utilizados os materiais e equipamentos listados na Tabela 4.1. Os ensaios foram realizados em escala de bancada com o auxílio de um Jar test. O Jar test é um reator estático composto por seis jarros de acrílico de capacidade de um litro (9 cm x 9 cm x 15 cm) cada e possui seis agitadores mecânicos do tipo paletas de eixo vertical medindo 2,5 cm x 7,5 cm (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3). O ponto de coleta estava localizado a uma altura de 2,5 cm da base.



Figura 4.1 – Jar test utilizado nos ensaios.

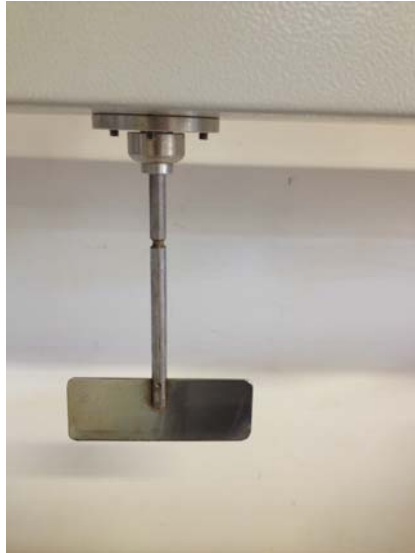
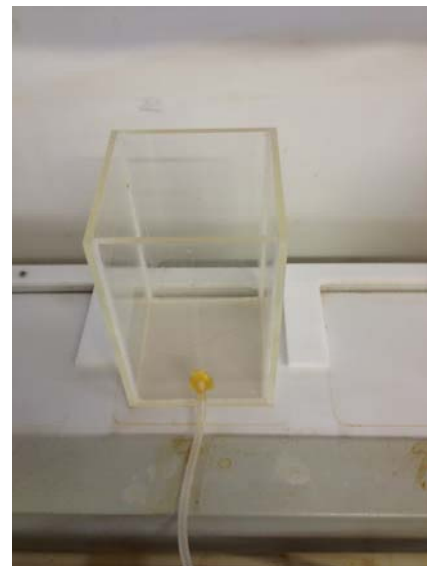


Figura 4.2 – Paleta de eixo vertical.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Jarro com capacidade de um litro usado nos ensaios de coagulação/floculação. Vista frontal (a) e superior (b).

A opção por realizar os ensaios em jarros de um litro ocorreu por dois fatores. Um deles foi a limitação do espaço físico no LAA para o armazenamento das águas residuárias coletadas na usina de biodiesel de modo a garantir volume suficiente para a realização do estudo. O outro foi o fato de que a usina, não produzia o biodiesel de modo contínuo, mas apenas após a realização de leilões e, em cada produção, existia a possibilidade de utilizar matérias-primas diferentes. Com o intuito de otimizar o uso da água coletada e evitar várias coletas de água residuária que poderiam ter características diferentes foi utilizado o jarro de um litro.

Tabela 4.1 – Equipamentos e reagentes utilizados.

Equipamento / Reagente	Marca
Jar Test	Nova Ética
Balança Analítica	Adventure™ OHAUS
Agitador Magnético NT 101	Nova Técnica
pHmetro	ThermoOrion model 210 A
Condutivímetro	HACH sensION 5
Espectrofotômetro - Portable Datalogging	HACH DR/2010
Reator (digestor)	HACH
Bomba de Vácuo	Fanem
Bateria de Extração MA – 188/S	Marconi
Sistema de Extração Soxhlet	Pirex
Rotaevaporador	Buchi waterbath B-480
Papel Filtro Quanty JP42 – Faixa Azul 8µm	JProlab
Filtro de microfibras de vidro 1µm	Millipore
Estufa a temperatura de 105°C	-
Dessecador	-
Digestion Solution for COD	0-1500 ppm Range (HR – High range)
Sulfato de Alumínio Hidratado (PA)	Vetec Química Fina
Quitosana (PA)	Sigma-Aldrich
Terra de Infusórios Purificada	Vetec Química Fina
Ácido Clorídrico (PA) - HCl	Qhemis
Hidróxido de Sódio (PA) - NaOH	Qhemis
Bicarbonato de Sódio (PA) - NaHCO ₃	Cromoline Química Fina
n-Hexano (PA)	Qhemis
Ácido Sulfúrico (PA) - H ₂ SO ₄	Qhemis
Água Mili-Q	Gradient
Água destilada	Produzida no LAA
Cadinhos – capacidade 100 mL	Chiarotti
Pipetas volumétricas e graduadas, Provetas graduadas	Laborglas, Satelit, Vibrolabor
Erlenmeyers, Bequers, Kitassato, Balões volumétricos	Pirex
Barra magnética	-

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA DE ESTUDO

As águas residuárias da purificação do biodiesel utilizadas foram provenientes de planta produtora de biodiesel pela rota metílica localizada na cidade de Formosa em Goiás. Foram realizadas duas coletas de água residuária diretamente nas dependências da usina: a primeira aconteceu em outubro de 2011 e a segunda em junho de 2012. As águas residuárias coletadas foram armazenadas no refrigerador do LAA. Em geral as águas residuárias da purificação do biodiesel apresentam em sua composição resquícios de biodiesel, glicerol, metanol, resíduos de sais inorgânicos do catalisador, ácidos graxos livres, mono-, di-, e triglicerídeos que não reagiram durante o processo de transesterificação, metil ésteres e outros compostos orgânicos em teores variados.

Para o estudo as águas residuárias brutas foram caracterizadas quanto ao pH, a condutividade, a DQO total e solúvel, aos óleos e graxas, aos sólidos suspensos e aos sólidos totais. Este último será tratado nesta dissertação como sólido residual e a opção por esta denominação será detalhada mais adiante. As análises foram conduzidas de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) e as análises da DQO foram realizadas pelo método de refluxo fechado seguindo a metodologia proposta pela HACH (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Parâmetros de caracterização dos efluentes bruto e tratado.

Parâmetro	Método	Referência
Demanda Química de Oxigênio	Refluxo Fechado	HACH
Sólidos Suspensos	2540D Gravimétrico	
Sólidos Totais (Residual)	2540A Gravimétrico	
pH	4500H ⁺ Potenciométrico	APHA (2005)
Condutividade Elétrica	2510 Condutímetro	
Óleos e graxas	5520D (modificado)	
Saponificação	Qualitativo	Miracema Nuodex Indústria Química (2008)

Na primeira coleta da água residuária oleosa a matéria-prima usada na produção do biodiesel foi proveniente de óleo de soja. Já a água residuária da segunda coleta foi gerada na purificação do biodiesel obtido a partir da transesterificação de uma mistura de óleo de soja e sebo bovino. De forma geral, a matéria-prima escolhida pelas usinas para produzir o biodiesel depende da estação do ano, da safra e do preço (Knothe *et al.*, 2005).

A coleta das amostras aconteceu em um contexto que merece ser descrito para melhor compreensão do procedimento utilizado. Das usinas contatadas, duas se propuseram a disponibilizar a amostra. Entretanto, a primeira delas considerou elevada a quantidade de água solicitada, visto que ela própria reutiliza a água produzida. Além, disso, não disponibilizava o fluxograma da produção devido ao sigilo industrial.

A segunda usina forneceu as águas residuárias que foram de fato utilizadas nesse estudo e informou que disponibilizaria o fluxograma da produção, o que não aconteceu mesmo após várias solicitações. Aparentemente, o motivo foi também o sigilo industrial. Isso limitou o acesso a informações relevantes referentes às etapas de purificação do biodiesel que geraram as águas residuárias e a proporção em que as matérias-primas (soja e sebo bovino) foram utilizadas na produção do biodiesel que gerou a água da segunda coleta. A informação sobre a matéria-prima utilizada só era disponibilizada no momento da coleta, o que tornava aleatória o tipo de água colhida, pois não era possível programar a coleta para a época de geração da água residuária com determinada matéria-prima.

4.3 COAGULANTES

Os coagulantes utilizados nos ensaios foram o sulfato de alumínio e a quitosana. O sulfato de alumínio é um sal metálico utilizado mundialmente como coagulante inorgânico. Por esse motivo foi escolhido para avaliar sua eficácia na remoção da matéria orgânica de água residuária de biodiesel. Para tanto foi utilizado o Sulfato de Alumínio Hidratado (PA) (Tabela 4.1) $[Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O]$ no preparo da solução de 18,4 g/L.

A quitosana é um biopolímero que tem mostrado, em estudos recentes, ser eficiente coagulante orgânico no tratamento de águas residuárias oleosas, motivo pelo qual foi utilizada como coagulante nesse estudo. Foi utilizada a quitosana (PA) (Tabela 4.1)

$[C_6H_{12}O_4N]_n$ com grau de desacetilação de 0,75 – 0,85, baixo peso molecular - na faixa de 50-190 kDa no preparo de uma solução de 7,5 g/L. A solução ácida utilizada foi obtida por meio da solubilização de 7,5 gramas de quitosana em 1L de solução de HCl 0,5% sob agitação, a uma rotação de aproximadamente 30 rpm, durante 2 horas, conforme o procedimento descrito por Janegitz *et al.* (2007).

4.4 TESTES PRELIMINARES

Inicialmente as águas residuárias foram testadas para averiguar a ocorrência de desemulsificação das mesmas. Para tal foram adicionadas alíquotas de H₂SO₄ (P.A.) concentrado.

Ensaio preliminares também foram realizados com os coagulantes sulfato de alumínio e quitosana devido ao fato de que esses coagulantes tendem a reduzir o pH da água residuária. Os ensaios tinham como objetivo a seleção das faixas de pH de coagulação e dosagens de coagulante a serem avaliadas nos ensaios de Jar test. Os testes consistiram na adição de alíquotas dos coagulantes à água residuária, sob constante agitação até que não houvesse mais alterações visíveis. O teste também permitiu conhecer os volumes de acidificante e alcalinizante necessários ao ajuste do pH de coagulação. Para atingir o pH de coagulação foram adicionadas alíquotas de uma solução de HCl (PA) 0,5% até atingir o pH 5,0. Na sequência, foram adicionadas alíquotas da solução de NaHCO₃ (PA) com concentração de 15 g/L para aumentar o pH da água de estudo até 9,0.

As águas residuárias brutas foram testadas para verificar qualitativamente a existência de sabão, por se tratar de águas residuárias provenientes de um processo que gera sabão como subproduto. O sabão nas águas residuárias contribui para estabilizar a emulsão agindo como um emulsificante (surfactante). O surfactante favorece a formação das micelas na água e estabiliza a emulsão óleo-água contribuindo assim para a estabilização da emulsão tornando necessário o uso de um coagulante para desestabilizar a emulsão e remover a fração oleosa.

4.5 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os ensaios de Jar test foram realizados em dois grupos que permitiram avaliar o desempenho dos coagulantes estudados na remoção da matéria orgânica da água residuária. No primeiro grupo de ensaios foi utilizado o sulfato de alumínio e no segundo grupo a quitosana. Para cada grupo foram avaliadas cinco dosagens do coagulante empregando quatro valores de pH de coagulação (Tabela 4.3). Cada ensaio contou com um jarro controle – no qual era efetuado apenas o ajuste do pH ao valor de coagulação.

Tabela 4.3 – Dosagem dos coagulantes e faixa de pH avaliados nos ensaios de Jar test.

Sulfato de Alumínio em g/L	0,00	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Quitosana em g/L	0,00	0,05	0,08	0,20	0,50	0,80
pH	6,0	7,0	8,0	9,0		

Depois que a água residuária atingiu a temperatura ambiente os jarros foram preenchidos e deu-se início aos ensaios de coagulação/floculação seguido de separação gravitacional. As condições operacionais utilizadas nos ensaios são apresentadas na Tabela 4.4. Cada condição experimental avaliada foi realizada em duplicata.

Tabela 4.4 – Condições operacionais dos ensaios de coagulação-floculação seguidos de separação gravitacional.

Coagulação		Floculação		Repouso
Tempo	Gradiente de Velocidade	Tempo	Gradiente de Velocidade	Tempo
2 minutos	142 s ⁻¹	1 minuto	25 s ⁻¹	20 minutos

A seleção da agitação empregada nas etapas de coagulação e floculação foi baseada na literatura sobre tratamento físico-químico de águas residuárias oleosas e emulsões óleo-água em geral, utilizando o processo coagulação/floculação. Na maioria dos trabalhos consultados as faixas de agitação empregadas na mistura rápida variaram entre 100 rpm e 300 rpm e na mistura lenta entre 20 rpm e 80 rpm. A pouca informação sobre o equipamento utilizado e/ou as dimensões dos jarros nos estudos revisados, dificultou a transformação das rotações por minuto em gradiente de velocidade. Assim, foi selecionado

um valor de rpm intermediário, que foi posteriormente transformado em gradiente de velocidade pela equação de Bhole (1970) APUD Richter (2009). Para a seleção da velocidade de agitação foi considerado também que a paleta utilizada nos equipamentos de Jar test dos trabalhos da literatura atendia ao padrão da Phips & Bird, e que os jarros empregados apresentavam capacidade de um litro, por ser este um padrão de equipamento reconhecido como confiável na área (Richter, 2009).

Os gradientes de velocidade utilizados nas etapas de coagulação e floculação foram obtidos a partir da equação 4.1 definida por Bhole (1970) APUD Richter (2009) para jarros de um litro com dimensões (8,5 cm x 8,5 cm x 17,5 cm), muito similares as dimensões dos jarros utilizados nessa pesquisa. De acordo com Richter (2009) as curvas de calibração são confiáveis para os equipamentos de Jar test que apresentam paleta com padrão Phips & Bird, como a utilizada nesse estudo.

$$G = 0,25(rpm)^{1,25}$$

Equação (4.1)

Os tempos operacionais foram baseados na pesquisa de tratamento da água residuária de biodiesel desenvolvida por Siles *et al.* (2011). Nos ensaios de coagulação/floculação em escala de bancada utilizando equipamento de Jar test para a mistura rápida, os autores utilizaram o tempo de 2 minutos e de 1 minuto para a mistura lenta. O tempo de repouso para permitir a separação gravitacional da fração oleosa da água residuária tratada foi de 20 minutos.

A alta viscosidade e heterogeneidade das águas oleosas tornam a dispersão do coagulante em emulsões óleo-água mais difícil do que em outras dispersões. Assim, um tempo de mistura rápida mais longo do que o tempo da mistura lenta visa promover uma melhor dispersão do coagulante no seio da emulsão. Neste estudo, o coagulante foi adicionado junto com o acidificante ou alcalinizante durante a etapa de mistura rápida visando a correção do pH para que o processo de coagulação ocorresse. Para os experimentos realizados com o sulfato de alumínio e a quitosana a correção dos valores de pH foram feitas com solução de HCl ou NaOH.

O procedimento para a execução dos ensaios no Jar test foi conduzido na seguinte sequência:

- Mistura rápida: nessa etapa foi ajustado o gradiente de velocidade 142 s^{-1} durante 2 minutos.
- Após a mistura rápida o gradiente de velocidade era reduzido para 25 s^{-1} , dando início ao processo de floculação.
- Após um minuto da mistura lenta o equipamento era desligado e dava-se início ao processo de separação gravitacional, por 20 minutos.
- Aos 15 minutos da separação gravitacional os parâmetros pH e condutividade eram aferidos nos seis jarros.
- Findo o período da separação gravitacional eram coletados 500 mL de água tratada para realizar as análises do parâmetro avaliado.

4.6 MÉTODOS DE ANÁLISE

As amostras de água tratada coletadas ao final dos ensaios de Jar test foram analisadas quanto aos parâmetros $\text{DQO}_{\text{total}}$ e $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$ utilizando o método de refluxo fechado da HACH. Todas as análises foram feitas em triplicata.

A análise de óleos e graxas foi realizada nas amostras de água residuária bruta. Esse procedimento consistiu na utilização de solução terra de infusórios e n-hexano, para promover a extração do óleo que permaneceu durante quatro horas na bateria de extração acoplada ao sistema de extração de Soxhlet (Figura 4.4). Os óleos e graxas foram estimados a partir da equação 4.2.

$$\text{Óleos e graxas (mg / L)} = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000000}{\text{Volume}_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação (4.2)}$$

Onde: P1 – peso do balão de fundo chato

P2 – peso do balão de fundo chato após extração dos óleos e graxas



Figura 4.4 - Sistema de extração de Soxhlet utilizado na extração de óleos e graxas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Foi verificado que as águas residuárias, mesmo sendo oriundas da mesma usina de biodiesel, apresentaram características diferentes. É possível que esse comportamento distinto nos parâmetros analisados tenha relação com a matéria-prima empregada e/ou o processo de purificação do biodiesel (Tabela 5.1).

Tabela 5. 1 – Caracterização das águas residuárias brutas oriundas da purificação do B100.

Parâmetros	Água da purificação do B100	
	1ª coleta	2ª coleta
pH	9,72	2,29
Condutividade em mS/cm	2,59	6,08
DQO _{total} em g/L	699	610
DQO _{solúvel} em g/L	686	575
Sólidos Suspensos g/L	0,058	0,243
Sólido Residual g/L	76,059	14,627
Óleos e graxas mg/L	565	875
Saponificação	Não detectável	Não detectável

De forma geral, valores de pH da água residuária alcalinos podem ser indicativos de um processo de purificação do biodiesel ineficaz (Predojevic, 2008). No caso da água residuária da primeira coleta, é provável que tenha ocorrido uma falha na lavagem do biodiesel gerando uma água residuária alcalina. Nesse caso, a acidificação da água utilizada na purificação pode ter sido insuficiente para promover a neutralização do pH do biodiesel, que originalmente é básico devido ao uso de um catalisador altamente alcalino.

O pH ácido da água utilizada na purificação também favorece a desemulsificação de parte dos ácidos graxos e dos óleos vegetais usados como matéria-prima para a produção do biodiesel e que não participaram das reações de transesterificação, permanecendo no seio da mistura de ésteres alquílicos (biodiesel). Por conseguinte, além de não alcançar a neutralização do biodiesel, não é possível retirar, por desemulsificação da mistura de

ésteres alquílicos, a fração oleosa que não reagiu durante o processo de transesterificação. Ou seja, uma água residuária com pH elevado – provavelmente devido aos resíduos do catalisador alcalino, indica que a mesma pode conter ainda elevado teor de glicerídeos, sugestivo de ter gerado um biodiesel com qualidade inferior à exigida pela resolução ANP 14/2012. Na Figura 5.1 são apresentadas amostras das águas residuárias estudadas onde pode ser verificada a diferença no aspecto físico de ambas.

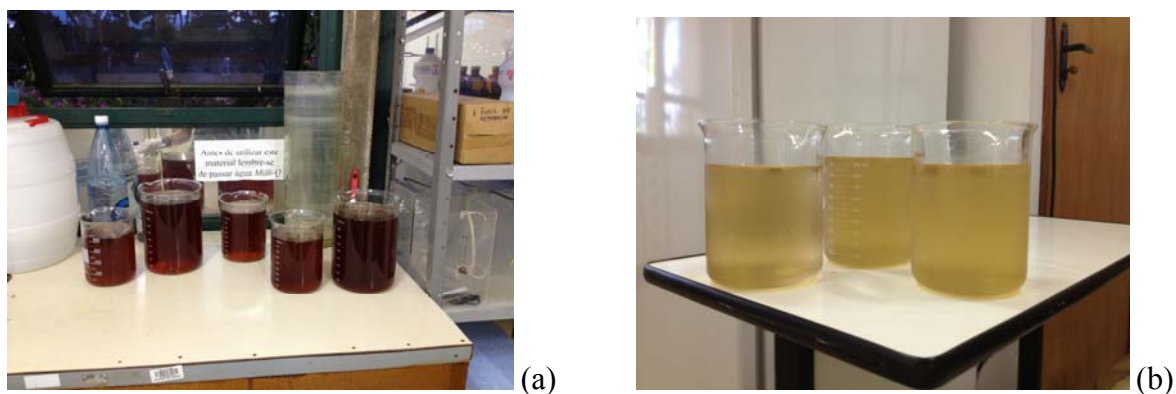


Figura 5.1 – Aspecto físico das águas residuárias brutas oriundas da purificação do biodiesel: (a) 1ª coleta e (b) 2ª coleta.

A literatura mostra trabalhos em que as águas residuárias da purificação do biodiesel apresentam valores de pH variando de 3,14 a 11,00 (Brito, *et al.*, 2012; Jaruwat, *et al.*, 2010; Siles, *et al.*, 2010; Suehara, *et al.*, 2005). Essa ampla variação no valor do pH pode influenciar de forma significativa o tratamento físico-químico da água residuária pelo processo de coagulação/floculação para remoção da fração oleosa. Isso é sugerido porque a efetividade dos coagulantes inorgânicos à base de sais metálicos e dos coagulantes orgânicos é fortemente dependente do pH de coagulação.

Os valores da DQO das águas residuárias avaliadas neste estudo foram elevados, possivelmente devido à presença de traços de óleos e graxas e, principalmente, de resquícios de glicerol na água tratada. Tanto os valores da DQO total como solúvel da água da primeira coleta foram maiores que os encontrados na água da segunda coleta. Uma possível explicação seria o uso de matérias-primas diferentes na obtenção do biodiesel, o que implica em quantidade variada de ácidos graxos e gorduras na água residuária. Estudos de caracterização de águas oriundas da purificação do biodiesel e da extração e purificação de óleos vegetais têm mostrado que essas águas residuárias tendem a apresentar elevados

valores de DQO_{total} : 428 g/L (Siles *et al.*, 2011), 312 g/L (Jaruwat *et al.*, 2010), 588,8 g/L (Ngamlerdpokin *et al.*, 2011) e 500 g/L (Ahmad *et al.*, 2006).

Em relação à fração oleosa, verifica-se que, independente do valor do pH, as águas residuárias avaliadas, nesta pesquisa, apresentaram alto teor de óleos e graxas. Elevados teores de óleos e graxas também foram encontrados nos resíduos oleosos do biodiesel avaliados por Jaruwat *et al.* (2010) 18 g/L, Ngamlerdpokin *et al.* (2011) 22 g/L, Suehara *et al.* (2005) 15,1 g/L e Rattanapan *et al.* (2011) 15 g/L.

As análises de sólido residual sugeriram a presença de matéria orgânica residual nas águas tratadas. Ao final das 24 horas recomendadas para que a evaporação ocorresse na estufa, foi observada a presença de um resquício de massa líquida nas cápsulas de porcelana, com aspecto pastoso e brilhoso (Figura 5.2). Provavelmente, esse resíduo corresponde a restos de glicerol e glicerídeos oriundos do processo de produção do biodiesel e que apresentam temperaturas de ebulição acima da temperatura de evaporação e secagem utilizada na análise de 105°C.

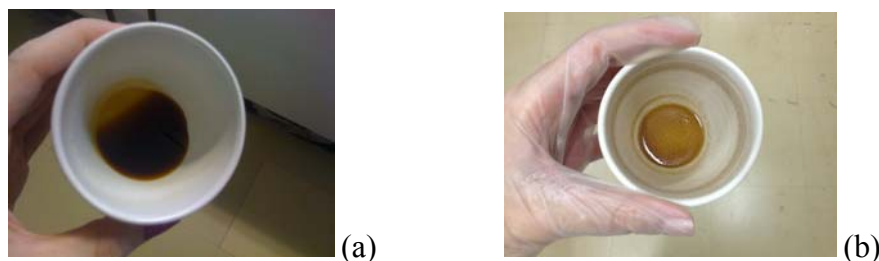


Figura 5.2 – Resíduos de glicerol e glicerídeos obtidos após 24 horas de evaporação e secagem das águas residuárias: (a) primeira coleta e (b) segunda coleta.

Já o teor de sólidos em suspensão da água residuária da segunda coleta foi superior ao da água residuária da primeira coleta (Tabela 5.1). Essa diferença pode estar relacionada ao fato da água da segunda coleta apresentar maior teor de óleos e graxas que a água da primeira coleta. Além disso, o valor de pH ácido da água residuária pode ter favorecido a desemulsificação da fração oleosa contribuindo para uma maior retenção da gordura na membrana filtrante.

O valor da condutividade elétrica da água da segunda coleta foi superior ao da água da primeira coleta. A alta condutividade do meio está associada à presença de cloretos na

água residuária oriundos da água utilizada para lavar o biodiesel na etapa de purificação visando à remoção de sabão. A lavagem do biodiesel com salmoura visando à remoção de sabão e água do biodiesel é uma etapa bem estabelecida no processo de purificação do biodiesel (Knothe *et al.*, 2005). Além dos íons cloreto a água residuária também apresenta íons de sódio ou potássio provenientes do catalisador usado no processo de transesterificação. A presença de cátions na água residuária favorece a atuação do mecanismo de compressão da dupla camada elétrica com a conseqüente redução das forças repulsivas, favorecendo o processo de desestabilização da emulsão pelos coagulantes.

A análise qualitativa de saponificação para verificar a presença de sabão indicou que as águas residuárias brutas não apresentavam teores apreciáveis de sabão como esperado. Isso sugere que na emulsão óleo-água não havia agente emulsificador que pudesse requerer dosagens de coagulante maiores que as utilizadas para promover a desestabilização dos colóides. Vale ressaltar que esse resultado não exclui a possibilidade de haver traços de sabão não detectáveis pelo método analítico adotado.

5.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR PARA ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO AVALIADAS

Ao adicionar 5 mL de H_2SO_4 (P.A.) em 1L de água residuária oleosa oriunda da purificação do biodiesel foi observada a viragem de cor para amarelo e a desemulsificação com o acúmulo de óleo na superfície da água residuária com coloração amarronzada (Figura 5.3). Quando foram acrescentados mais 5 mL de H_2SO_4 , não foi constatada alteração na aparência da água. Como resultado da adição de 10 mL de ácido sulfúrico o pH da água apresentou uma redução brusca de 9,72 para 1,55.



Figura 5.3 – Camada de óleo formada após a desemulsificação da água residuária de biodiesel com H_2SO_4 .

As variações no aspecto físico da água residuária à medida que foram adicionadas alíquotas de sulfato de alumínio são apresentadas na Figura 5.4. É possível observar a formação de uma camada de gordura na superfície da água residuária com dose de 0,10 g/L de sulfato de alumínio. A partir de 0,30 g/L ocorreu uma viragem de cor de marrom para alaranjado não sendo verificada mais alterações visível na camada de gordura nem na coloração da água. Com base nesse comportamento optou-se por definir a faixa de dosagem do sulfato de alumínio entre 0,10 g/L e 0,40 g/L.

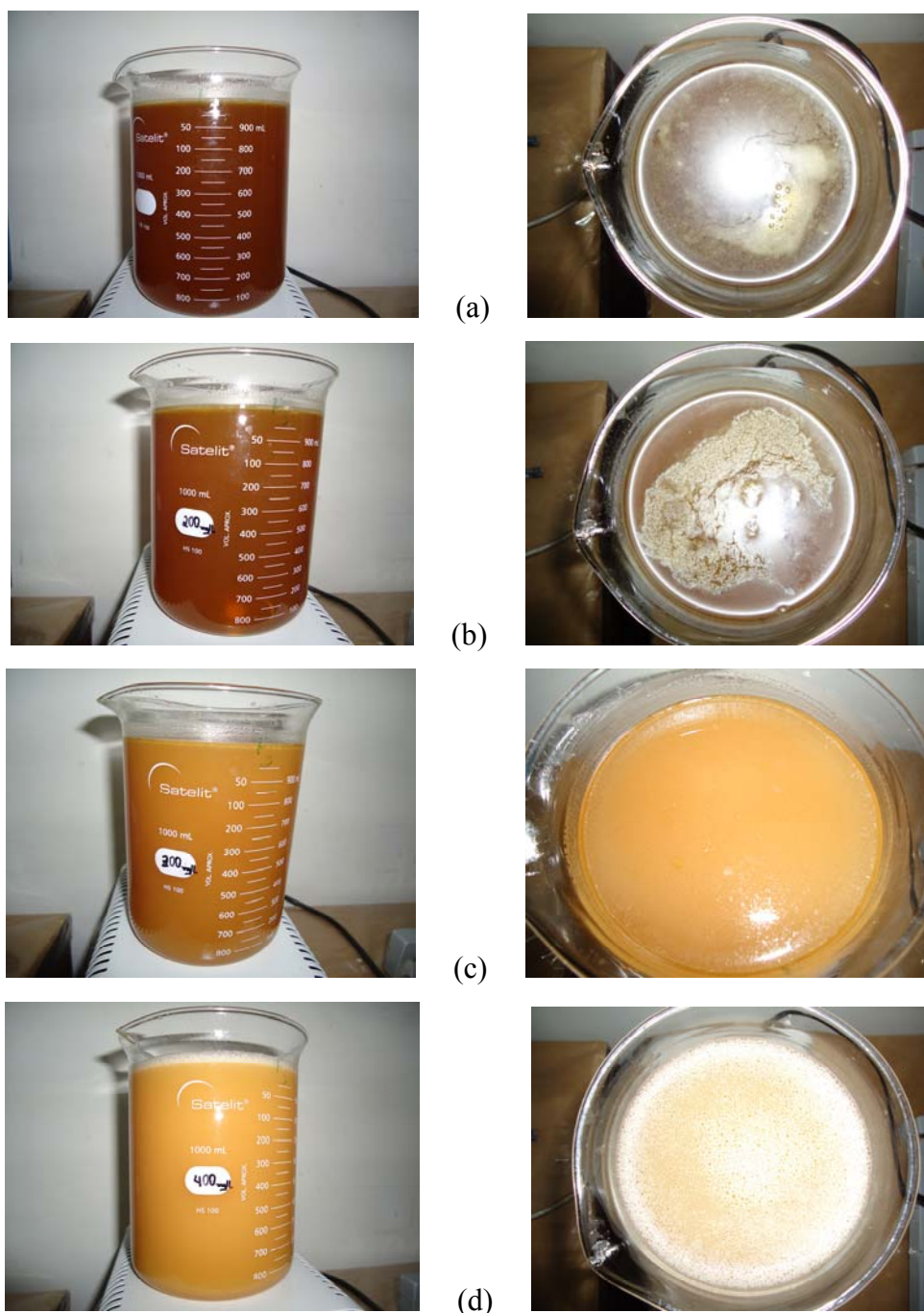


Figura 5.4 – Análise comportamental da água residuária bruta do biodiesel utilizando sulfato de alumínio: (a) 0,10 g/L; (b) 0,20 g/L; (c) 0,30 g/L; (d) 0,40 g/L.

No caso da quitosana a separação da fração oleosa não foi muito nítida a olho nu. Assim, o comportamento observado foi a formação dos flocos (Figura 5.5). As doses de quitosana avaliadas foram escolhidas de acordo com a observação do teste preliminar e com base nos estudos de remoção da fração oleosa da água residuária do óleo de palma desenvolvidos por Ahmad *et al.* (2006). Os autores avaliaram doses de quitosana entre 0,08 g/L e 0,80 g/L, com resultados satisfatórios de remoção de óleos e graxas. Dessa forma optou-se por usar a faixa de dosagem da quitosana entre 0,05 g/L a 0,80 g/L.

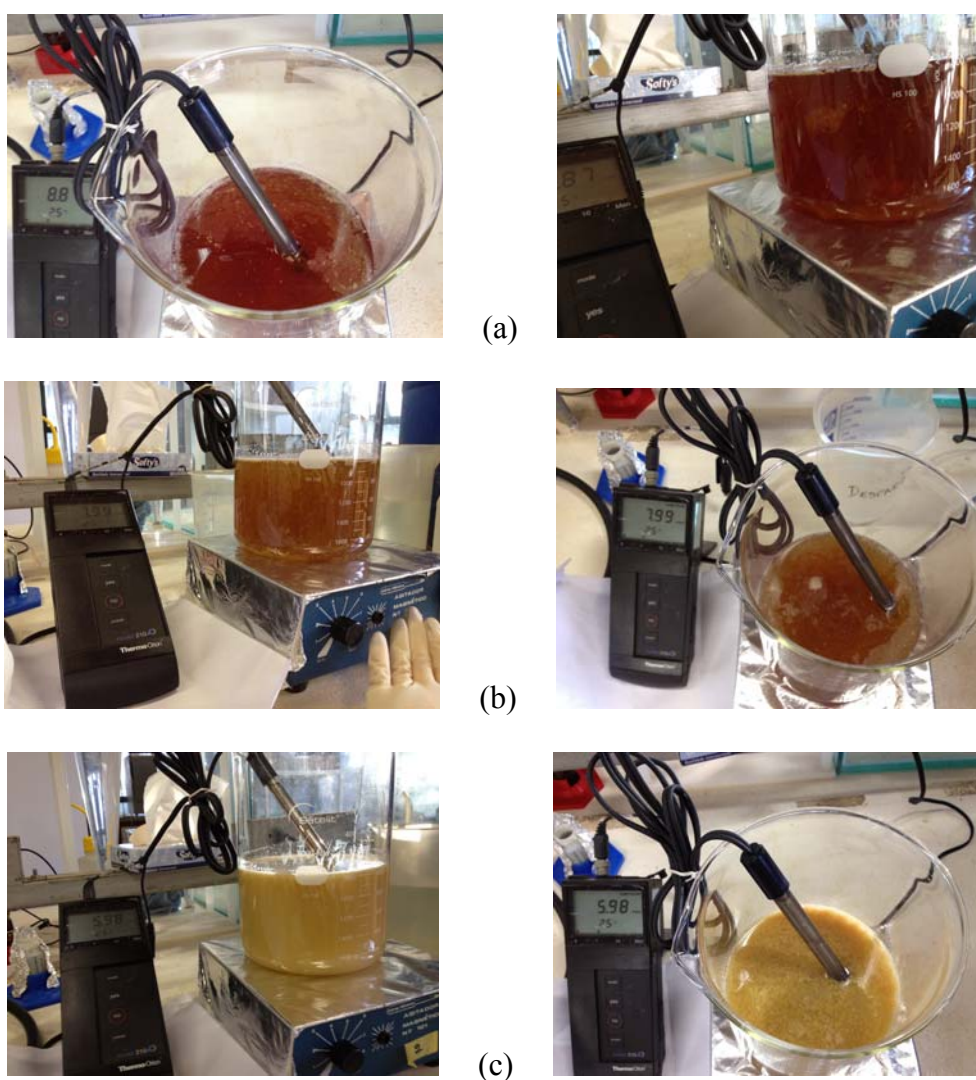


Figura 5.5 – Análise comportamental da água residuária bruta do biodiesel utilizando quitosana: (a) 0,08 g/L; (b) 0,50 g/L; (c) 0,80 g/L.

5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E QUITOSANA NA REMOÇÃO DA DQO

Para avaliar o desempenho dos coagulantes sulfato de alumínio e quitosana na remoção da DQO pelo processo de coagulação/floculação seguido de separação gravitacional foram avaliadas diferentes condições de coagulação: variações do pH de coagulação e dosagens de coagulantes.

Em todas as condições de coagulação avaliadas foram observados, a olho nu, na superfície da água residuária, flocos com massa específica inferior a da água e capacidade para flutuar mesmo na ausência de um agente de flotação como ar dissolvido ou induzido (Figura 5.6).

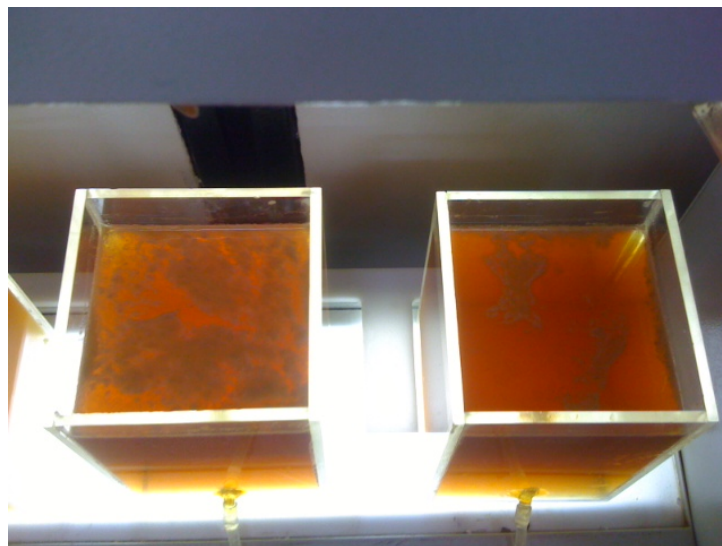


Figura 5.6 – Flocos obtidos durante o tratamento físico-químico da água residuária da primeira coleta com sulfato de alumínio.

Para todos os ensaios realizados com o coagulante sulfato de alumínio foi utilizada a água residuária da primeira coleta. Os valores da DQO_{total} da água residuária tratada com o sulfato de alumínio encontrados para as diferentes condições de coagulação testadas constam na Tabela 5.2 e Figura 5.7.

Tabela 5.2 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.

pH	Al ₂ (SO ₄) ₃ em g/L	DQO _{total} em g/L	% de remoção
6,0	0,00	655	6%
	0,10	627	10%
	0,15	674	4%
	0,20	687	2%
	0,25	682	2%
	0,30	648	7%
7,0	0,00	603	14%
	0,10	647	7%
	0,15	606	13%
	0,20	584	16%
	0,25	666	5%
	0,30	595	15%
8,0	0,00	508	27%
	0,10	507	27%
	0,15	567	19%
	0,20	513	27%
	0,25	556	20%
	0,30	430	38%
9,0	0,00	607	13%
	0,10	662	5%
	0,15	756	-8%
	0,20	756	-8%
	0,25	904	-29%
	0,30	666	5%

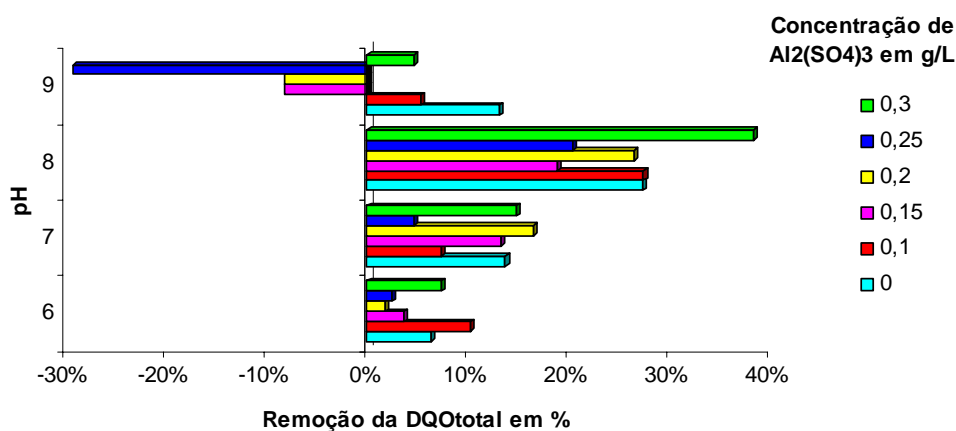


Figura 5.7 – Eficiências de remoção da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.

Os resultados não mostram uma tendência clara nos valores da remoção da DQO da água tratada. O método de refluxo fechado utilizado, desenvolvido pela HACH, é considerado de pouca reprodutibilidade devido às pequenas alíquotas de amostra que são utilizadas na análise, apenas 2 mL. O fabricante disponibiliza tubos com os reagentes necessários para às análises da DQO, com concentrações dos reagentes disponíveis para três faixas de detecção e quantificação da DQO: tubos Low Range (3 – 150 mg/L DQO); High Range (20 – 1500 mg/L DQO) e High Range Plus (200 – 15000 mg/L DQO). Em virtude dos reduzidos volumes de amostra empregados nas análises, uma homogeneização ineficiente ou insuficiente da amostra, pode levar a diferenças consideráveis nos resultados obtidos. As variações podem ser ainda maiores se as amostras forem muito heterogêneas. No caso deste trabalho, as águas examinadas podem ser consideradas de difícil homogeneização, por se tratar de emulsões óleo-água. Por outro lado, devido ao elevado teor de matéria orgânica e de íons cloreto nas águas residuárias analisadas foi necessário diluir as amostras para análise em até mil vezes, o que pode ter levado a alterações nas determinações da DQO.

Na época da execução dos ensaios, apenas os tubos de DQO do tipo High Range estavam disponíveis no LAA e, por tanto, foram utilizados nas análises de DQO das águas residuárias bem como dos subnadaentes obtidos após os ensaios de Jar test. Seria interessante a realização de novos estudos, utilizando a solução High Range Plus com menos ou nenhuma diluição da água residuária para verificar possível variação nos valores da DQO.

Após a análise dos valores obtidos para a DQO, o resultado final foi fruto do cálculo da média aritmética dos dois valores mais próximos sendo descartado o valor destoante em termos de DQO. Esses resultados também sugerem a conveniência de se realizar novos estudos em que a análise da DQO seja realizada pelo método de refluxo aberto proposto pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), para verificar o efeito ou melhor adequação desse método, visto que as amostras são heterogêneas e podem reagir de forma diferente nesse procedimento.

A literatura especializada mostra que os tratamentos eletroquímicos e físico-químicos promovem também à remoção de óleos e graxas (Ngamlerdpokin, *et al.*, 2011; Rattanapan, *et al.*, 2011; Sohair, *et al.*, 1980). Ou seja, grande parte da matéria orgânica removida quantificada por meio da DQO é referente aos óleos e graxas.

Dessa forma, é possível relacionar a remoção da DQO com as remoções de óleos e graxas. Contudo, na época do desenvolvimento deste estudo os insumos necessários para as análises desses parâmetros não estavam disponíveis no LAA e não chegaram em tempo hábil. A comparação entre esses dois parâmetros configuram também uma sugestão para outros estudos.

Pode ser verificado que em todos os valores de pH de coagulação avaliados, na variante controle, em que foi feito apenas o ajuste do pH ao valor de coagulação, ocorreu remoção da DQO_{total} na faixa de 6% a 27%. Considerando que a água da primeira coleta apresentava um pH de 9,72, é provável que a redução do pH tenha promovido a desesmulsificação parcial da fração oleosa, sendo possível sua remoção após as etapas de floculação e separação gravitacional.

É conhecido que o pH exerce uma influência considerável na estabilidade das emulsões óleo-água. Rattanapan *et al.* (2011), Jaruwat *et al.* (2010) e Siles *et al.* (2011) verificaram que a redução do pH da água residuária da purificação do biodiesel de pH 10,5 para 2,5, aproximadamente, usando ácidos fortes como clorídrico e sulfúrico, favorece a desesmulsificação da água residuária com consequente separação da fração oleosa da fase aquosa por flotação gravitacional. A caracterização físico-química da fase oleosa obtida após o processo de desesmulsificação indicou que esta fase é rica em glicerídeos que não reagiram no processo de transesterificação bem como em biodiesel.

Segundo Jaruwat *et al.* (2010), os prótons H⁺ liberados pelos ácidos fortes podem neutralizar o catalisador alcalino residual. E podem, também, substituir os átomos de sódio na molécula de sabão produzido a partir da reação entre os triglicerídeos e o catalisador básico ou pela esterificação dos ácidos graxos livres com o metanol. Como resultado, as gotículas de ácidos graxos livres e glicerídeos neutralizados coalescem e ascendem à superfície da emulsão. Além disso, o próton H⁺ pode substituir as moléculas de água

combinadas com o biodiesel tornando-o insolúvel na fase aquosa e facilitando sua separação juntamente com ácidos graxos e triglicerídeos.

Em relação às variantes experimentais em que foi usado o sulfato de alumínio, de forma geral, a maior eficiência na remoção da DQO_{total} foi obtida para valor de pH 8,0. Nesse valor de pH a maior remoção da DQO_{total} , 38%, ocorreu quando foi utilizada a maior dose de sulfato de alumínio avaliada - 0,3 g/L. Esse percentual de remoção correspondeu a uma DQO_{total} remanescente na água residuária de 430 g/L. Ainda nessa condição de coagulação, a remoção da DQO_{total} foi 11% maior que na variante controle que apresentou 27% de remoção da DQO_{total} .

As menores remoções foram observadas para todas as doses de coagulante quando foi utilizado o valor de pH de coagulação 6,0. Essas condições de coagulação promoveram remoções mínimas da DQO_{total} entre 2% e 10%. É importante ressaltar que nesse nível de pH a condição de coagulação que promoveu a maior remoção apresentou apenas um percentual de remoção 4% superior ao alcançado na variante controle. Para o pH de coagulação 9,0 e doses de 0,15, 0,20 e 0,25 g/L de sulfato de alumínio foi verificado um aumento da DQO_{total} da água residuária tratada (Figura 5.7).

Os valores da $DQO_{solúvel}$ obtidos nas condições de coagulação avaliadas empregando como coagulante sulfato de alumínio foram similares aos valores da DQO_{total} . Foram observadas baixas remoções da matéria orgânica solúvel para valores de pH de coagulação de 6,0 e 9,0 (Tabela 5.3 e Figura 5.8). É possível que as remoções fossem maiores se utilizado o método de flotação por ar dissolvido, o que representa outra sugestão para novos estudos.

Na maioria das condições de coagulação avaliadas a remoção da $DQO_{solúvel}$ foi levemente inferior à remoção da DQO_{total} . Provavelmente parte da fração oleosa desestabilizada na etapa de coagulação/floculação não ascendeu à superfície da água residuária permanecendo no subnadante sendo quantificada nas análises da DQO_{total} . Entretanto, nas análises da $DQO_{solúvel}$ a matéria orgânica desestabilizada era facilmente removida por filtração durante a preparação da amostra para análise, resultando em valores de $DQO_{solúvel}$ inferiores após o tratamento. Esses resultados apontam para a necessidade de introduzir, após o processo de coagulação/floculação, uma etapa de flotação por ar dissolvido, para facilitar a remoção dos flocos com massa específica próximo à da água.

Tabela 5.3 – Remoções da DQO_{Solúvel} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.

pH	Al ₂ (SO ₄) ₃ em g/L	DQO _{Solúvel} em g/L	% de remoção
6,0	0,00	590	14%
	0,10	573	16%
	0,15	611	11%
	0,20	626	9%
	0,25	659	4%
	0,30	620	10%
7,0	0,00	600	13%
	0,10	648	6%
	0,15	562	18%
	0,20	551	20%
	0,25	605	12%
	0,30	570	17%
8,0	0,00	500	27%
	0,10	504	27%
	0,15	537	22%
	0,20	502	27%
	0,25	559	19%
	0,30	451	34%
9,0	0,00	610	11%
	0,10	634	8%
	0,15	674	2%
	0,20	735	-7%
	0,25	607	12%
	0,30	561	18%

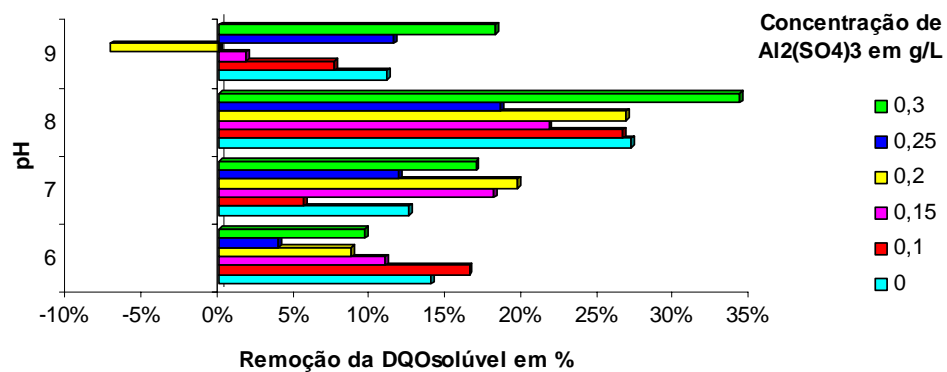


Figura 5.8 – Eficiências de remoção da DQO_{Solúvel} da água residuária da primeira coleta obtidas nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio.

A remoção da DQO_{total} utilizando o sulfato de alumínio foi inferior àquela obtida nos trabalhos de Ngamlerdpokin *et al.* (2011) e Rattanapan *et al.* (2011). Em ambos os estudos foi verificado que os tratamentos de água residuária oleosa de biodiesel pelos processos de coagulação/floculação e coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido resultaram, respectivamente, na remoção de 97,5% e 80 a 90% da DQO_{total} . Sohair *et al.* (1980) também trataram com sulfato de alumínio água residuária proveniente da extração do óleo de algodão pelo processo de coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido e obtiveram 95,5% de remoção da DQO_{total} .

Diferente à maioria dos estudos, neste trabalho foi avaliado o desempenho dos dois coagulantes na remoção da matéria orgânica e, conseqüentemente, da fração oleosa, sem efetuar uma etapa prévia de desemulsificação, com o intuito de reduzir a quantidade de produtos químicos e simplificar as etapas de tratamento. A desemulsificação é uma opção de pré-tratamento que remove parte da fração oleosa.

Nos ensaios realizados com o coagulante quitosana, para os valores de pH de coagulação de 6,0 e 8,0 foi utilizada a água residuária da primeira coleta. Já nos ensaios desenvolvidos adotando valores de pH de coagulação de 7,0 e 9,0 foi utilizada a água residuária da segunda coleta. Os resultados da DQO_{total} empregando doses de 0,05 a 0,8 g/L e valores de pH de coagulação de 6,0 e 8,0 constam na Tabela 5.4. Os resultados referentes aos ensaios realizados com valores de pH de coagulação de 7,0 e 9,0 são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.4 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

pH	Quitosana em g/L	DQO_{total} em g/L	% de remoção
6,0	0,00	642	8%
	0,05	485	31%
	0,08	520	26%
	0,20	508	27%
	0,50	465	33%
	0,80	497	29%
8,0	0,00	552	21%
	0,05	400	43%
	0,08	486	30%
	0,20	443	37%
	0,50	466	33%
	0,80	428	39%

Tabela 5.5 – Remoções da DQO_{total} da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

pH	Quitosana em g/L	DQO_{total} em g/L	% de remoção
7,0	0,00	290	52%
	0,05	210	66%
	0,08	228	63%
	0,20	188	69%
	0,50	220	64%
	0,80	187	69%
9,0	0,00	276	55%
	0,05	241	60%
	0,08	238	61%
	0,20	248	59%
	0,50	247	60%
	0,80	252	59%

As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram que na variante controle houve remoção da DQO_{total} . Foi observado que para os ensaios efetuados com a água residuária da segunda coleta a remoção da DQO_{total} foi de 52% e de 55%, nos pH 7,0 e 9,0, respectivamente, superior às remoções alcançadas com a água residuária da primeira coleta. Esse elevado nível de remoção pode estar associado à precipitação de ácidos graxos e outros compostos presentes na água residuária, em decorrência da adição do alcalinizante hidróxido de sódio para ajustar o pH da água ao pH de coagulação.

As remoções da DQO_{total} foram maiores no pH de coagulação 8,0 em comparação com o valor de pH 6,0 para as doses de quitosana avaliadas, exceto na dosagem de 0,5 g/L. Para essa dosagem, as remoções da DQO_{total} foram similares nos dois valores de pH de coagulação (Tabela 5.4). A maior remoção, de 43%, observada no valor de pH 8,0 e dose de quitosana de 0,05 g/L, foi 22% superior à remoção obtida na variante controle (Figura 5.9).

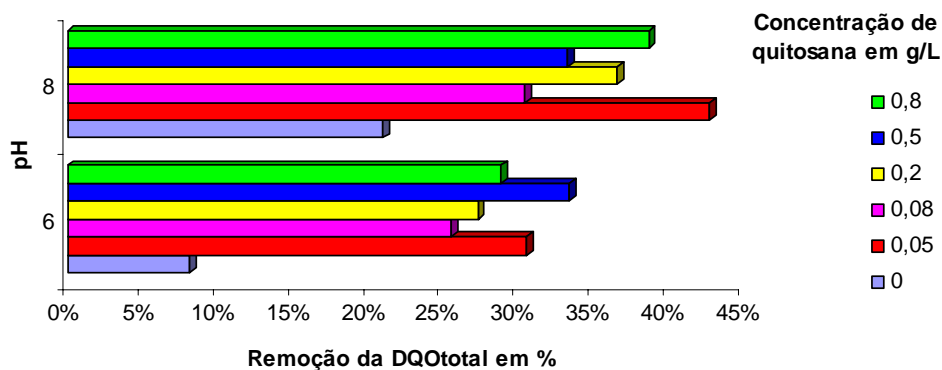


Figura 5.9 – Eficiências de remoção da DQO_{total} da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

A diferença entre as doses necessárias para uma coagulação efetiva pode estar relacionada com as diferenças entre os mecanismos de coagulação de cada coagulante. As propriedades da quitosana, como seu comportamento catiônico, peso molecular elevado e grau de desacetilação, são essenciais para a atuação dos mecanismos de adsorção-neutralização de cargas, bem como da formação de pontes inter-partículas. Mathur e Narang (1990) argumentam que, dependendo do grau de desacetilação, a quitosana tem capacidade para adsorver de 4 a 5 vezes o seu peso em gordura. No entanto, a predominância do mecanismo de coagulação é influenciada pelo pH do meio.

Segundo Huang e Chen (1996), o ponto isoelétrico da quitosana situa-se em torno do pH 8,7. Em níveis de pH inferiores ao ponto isoelétrico os grupos amino da cadeia polimérica da quitosana se encontram completamente protonados tornando-a solúvel em água e favorecendo a atuação do mecanismo de adsorção-neutralização de cargas seguido do mecanismo de formação de pontes. À medida que o pH de coagulação se aproxima do ponto isoelétrico, a carga líquida da quitosana diminui consideravelmente devido à neutralização dos grupos amino pelos grupos OH^- . Como consequência, a quitosana se torna insolúvel em meio aquoso sob essas condições. É provável que os flocos de quitosana formados tenham capacidade para adsorver os colóides presentes no sistema por meio de interações hidrofóbicas. Além disso, durante a formação dos flocos os colóides podem ficar retidos na estrutura em forma de malha adotada pela quitosana sob tais condições.

Na água tratada com a quitosana, a menor eficiência de remoção da DQO_{total} foi de 26% para uma dose de coagulante de 0,08 g/L quando a coagulação foi efetuada em pH igual a 6,0 (Figura 5.9 e Tabela 5.4). A quitosana é solúvel em meio aquoso quando a concentração hidrogeniônica do meio se iguala à concentração de grupos amino presentes na sua estrutura. Entretanto, a solubilidade do polímero é consideravelmente reduzida na presença de altas concentrações de prótons H^+ (Rinaudo, *et al.*, 1999). Desse modo, no pH de coagulação 6,0, pode ter ocorrido a modificação na estrutura da quitosana de forma a reduzir sua capacidade de remoção. Por outro lado, nesse valor de pH de coagulação parte das gotículas de gordura não estaria desemulsificada, o que pode ter promovido um aumento nas forças repulsivas entre o polímero e as gorduras, resultando em menor eficiência da coagulação.

No caso do sulfato de alumínio, embora não tenham sido realizadas as análises do potencial zeta das águas coaguladas sob tais condições, existe a probabilidade de que no pH de coagulação 6,0 o precipitado de hidróxido de alumínio tenha apresentado carga líquida negativa, interferindo na retenção das gotículas de óleo na sua estrutura. É importante mencionar que os mecanismos atuantes nas diferentes condições de coagulação/floculação avaliadas pelas medidas do potencial zeta não foram aferidos porque na época do desenvolvimento desta pesquisa o grupo de Recursos Hídricos e Saneamento tinha recém adquirido um zetâmetro que estava em fase de instalação e teste.

Nos ensaios realizados com a água residuária da segunda coleta, usando o coagulante quitosana, as melhores remoções ocorreram no valor de pH de coagulação de 7,0. Nesse pH de coagulação a maior remoção da DQO_{total} foi observada para as doses de 0,2 g/L e 0,8 g/L de quitosana, 17% maior que a remoção observada na variante controle. A DQO_{total} remanescente na água residuária nessas condições foi de 188 g/L e 187 g/L, respectivamente, o que representa uma remoção de 69% da DQO_{total} (Figuras 5.9 e 5.10).

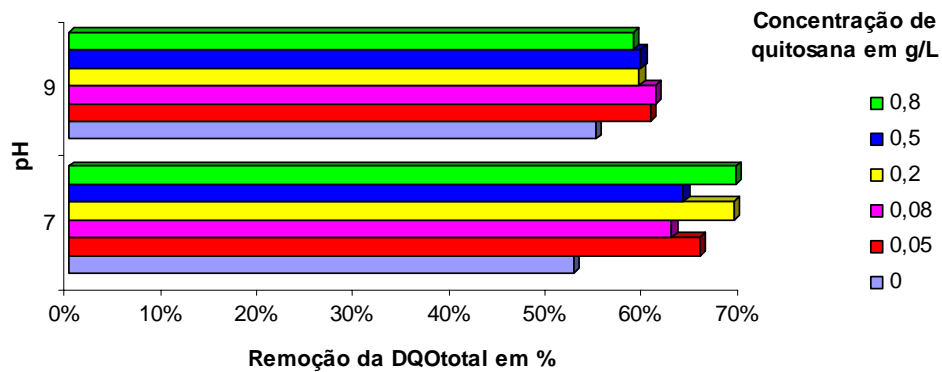


Figura 5.10 – Eficiências de remoção da DQO_{total} da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

Em geral, os resultados apontaram uma maior eficiência na remoção da DQO_{total} no tratamento das águas da segunda coleta. A priori a água residuária oleosa da primeira coleta não foi desemulsificada, como já mencionado. Durante o tratamento físico-químico a água residuária da primeira coleta teve seu pH reduzido até 6,0, ou seja um pH levemente ácido. Esse valor de pH pode ter sido insuficiente para provocar a desemulsificação total da fração oleosa. Em relação à água da segunda coleta, é provável que a mesma já estivesse desemulsificada visto que apresentava pH igual a 2,29. Assim, o pH ácido pode ter favorecido a ação do coagulante quitosana, na remoção do óleo uma vez que a fração oleosa já estava desestabilizada.

Como explicado anteriormente, a elevação do pH do meio para os valores de 7,0 e 9,0 pode ter favorecido a formação de sais insolúveis, que provavelmente se comportaram como auxiliares do processo de coagulação. Aliado a isso, no pH 7,0 a quitosana apresenta na sua estrutura grupos amino carregados positivamente, responsáveis pela desestabilização dos colóides com carga superficial negativa como as gotículas de gordura. As interações entre os sítios ativos do polímero e a gordura resultam na formação dos flocos mediante o mecanismo de formação de pontes. Em tais condições, os flocos formados tendem a ser robustos e possuem massa específica inferior à da água tendo capacidade para ascender à superfície da água residuária (Figura 5.11).

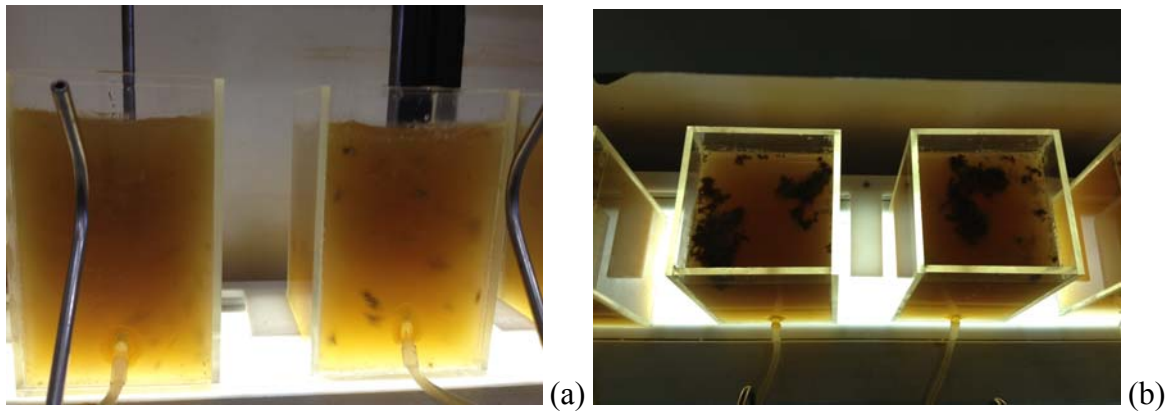


Figura 5.11 – Flocos formados no tratamento físico-químico com quitosana: (a) floco em formação durante a etapa de floculação; (b) vista superior dos flocos obtidos.

Ao comparar as remoções da DQO_{total} obtidas nos valores de pH 7,0 e 9,0, foi observado que a quantidade de matéria orgânica removida foi similar, o que sugere a não influência do pH nesse processo, como já relatado em outros estudos. Pinotti *et al.* (2001) estudaram o desempenho da quitosana na remoção de turbidez de uma emulsão óleo-água na faixa de pH 4,0 a 8,0 e concluíram que o valor do pH praticamente não influenciou na dose de quitosana necessária para que o processo de coagulação acontecesse. É provável que em situações de pH muito elevado os sítios ativos da quitosana sejam desativados devido a neutralização dos grupos aminos pelo OH^- .

Huang e Chen (1996), também verificaram que após o processo de coagulação/floculação/sedimentação de suspensões de partículas de bentonita com quitosana, a variação do pH de coagulação na faixa de 4,0 a 9,0, não promoveu diferenças significativas na turbidez residual da água. Os autores concluíram que a variação do pH de coagulação exerce pouca influência na coagulação dos colóides pela quitosana.

Os valores obtidos para a remoção da $DQO_{solúvel}$ das águas tratadas com a quitosana não apresentaram alterações expressivas em relação a DQO_{total} (Tabelas 5.6 e 5.7 e Figuras 5.12 e 5.13).

Tabela 5.6 – Remoções da DQO_{solúvel} da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

pH	Quitosana em g/L	DQO _{solúvel} em g/L	% de remoção
6,0	0,00	598	13%
	0,05	470	31%
	0,08	482	30%
	0,20	498	27%
	0,50	461	33%
	0,80	441	36%
8,0	0,00	494	28%
	0,05	394	43%
	0,08	420	39%
	0,20	419	39%
	0,50	458	33%
	0,80	400	42%

Tabela 5.7 – Remoções da DQO_{solúvel} da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

pH	Quitosana em g/L	DQO _{solúvel} em g/L	% de remoção
7,0	0,00	271	53%
	0,05	203	65%
	0,08	207	64%
	0,20	184	68%
	0,50	214	63%
	0,80	172	70%
9,0	0,00	256	55%
	0,05	220	62%
	0,08	210	63%
	0,20	237	59%
	0,50	230	60%
	0,80	209	64%

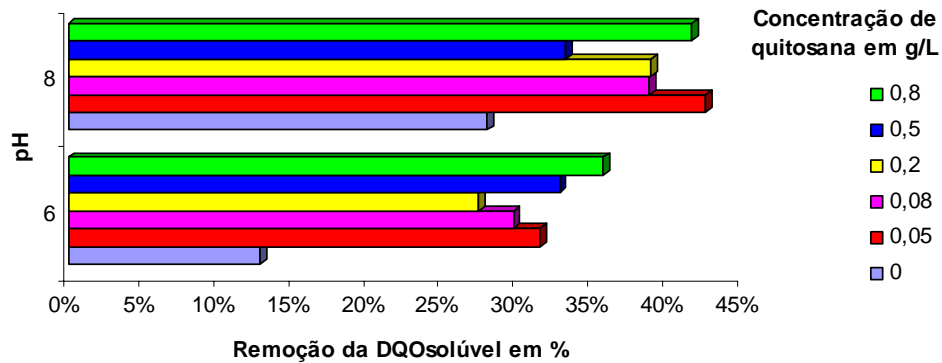


Figura 5.12 – Eficiências de remoção da DQO_{solúvel} da água residuária da primeira coleta, para valores de pH 6,0 e 8,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

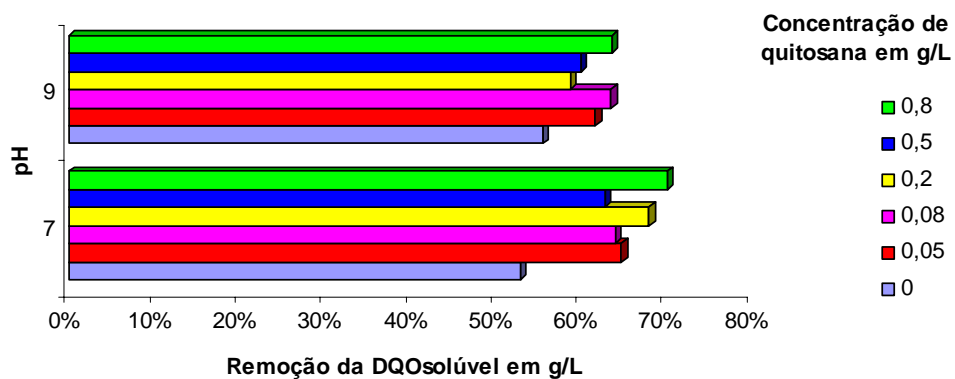


Figura 5.13 – Eficiências de remoção da DQO_{solúvel} da água residuária da segunda coleta, para valores de pH 7,0 e 9,0, obtidas nos ensaios com quitosana.

Em geral, nos ensaios de coagulação realizados com doses entre 0,05 g/L e 0,80 g/L, as remoções da DQO variaram entre 62% e 70%. Rizzo *et al.* (2008) encontraram remoção maior, ao investigar o desempenho da quitosana no processo de coagulação, seguido de processos oxidativos no tratamento de água residuária gerada na indústria de azeite. Os resultados mostraram remoção de 81% a 93% da DQO_{total} quando foi utilizada a dose de 0,4 g/L de quitosana em pH de coagulação de 4,3.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este foi um estudo preliminar conduzido com o objetivo de investigar a eficiência de remoção da fração oleosa de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel utilizando os coagulantes sulfato de alumínio e quitosana. Os resultados mostraram que, para a variante controle, sem adição de coagulante, em todos os valores de pH de coagulação avaliados, o simples ajuste do pH ao valor de coagulação pode promover a remoção de até 50% da matéria orgânica presente na água, variando conforme o valor do pH da água residuária bruta.

Os ensaios de coagulação/floculação seguido de separação gravitacional sugerem que as características físico-químicas da água residuária interferem no desempenho do coagulante. O tratamento da água residuária alcalina, com a quitosana, foi menos eficiente na remoção da fração oleosa quando comparada ao tratamento da água residuária fortemente ácida. O desempenho da quitosana na água residuária ácida foi consideravelmente melhor, com percentuais de remoção da DQO total e solúvel de até 50% a mais, provavelmente porque a fração oleosa já estava desestabilizada.

A avaliação da DQO de uma água residuária tão complexa como a água residuária oriunda da purificação do biodiesel requer a replicação de estudos, variando aspectos da metodologia e ajustando possíveis falhas, até que se possa gerar um corpo de dados coerente e coeso. Assim, os resultados da DQO aqui apresentados permitiram levantar hipóteses sobre as tendências dos efeitos dos coagulantes nas águas residuárias, e sugerir novos estudos que possam discutir, comparar, confirmar ou refutar os resultados obtidos. Esses resultados servem como norteadores para novos estudos que abordem o comportamento dos coagulantes utilizados, como apresentadas no contexto dos resultados e discussão e também na sequência deste capítulo.

Algumas variáveis e situações encontradas no desenvolvimento desse trabalho merecem uma reflexão, devido a sua possível influência nos resultados obtidos. A primeira delas está relacionada à dificuldade para a aquisição da água residuária, como relatado no capítulo 4 de Matérias e Métodos. As dificuldades inerentes aos processos de aquisição e testes de materiais, também relatados, visam contribuir de forma positiva para que outros pesquisadores possam antecipar e evitar os mesmos empecilhos.

Além das sugestões já apresentadas, a conclusão deste trabalho evidencia a necessidade de se conduzir novos estudos enfatizando os seguintes aspectos:

- Realização de ensaios incluindo o processo de flotação por ar dissolvido como agente para favorecer a remoção da fração oleosa.
- Estudar outros parâmetros para avaliar o desempenho dos coagulantes como, por exemplo, óleos e graxas.
- Estudar as condições de coagulação e floculação: gradiente de velocidade e tempo.
- Identificar os mecanismos de atuação do sulfato de alumínio e da quitosana por meio de medições do potencial zeta durante os ensaios de Jar test.
- Efetuar estudos usando a quitosana de fabricação nacional como forma de reduzir os custos de aquisição e assim viabilizar o uso mais intensivo desse polímero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). <http://www.anp.gov.br/> (acessado em 5/3/2010).
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). <http://www.anp.gov.br/> (acessado em 31/12/2012).
- Ahmad, A. L., Sumathi, S. e Hameed, B. H. (2006). Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal* **118**, 99-105.
- Al-Shamrani, A. A., James, A. e Xiao, H. (2002). Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research* **36**, 1503-1512.
- Alther, G. (2008). Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays. **45**, 22-24.
- Amirtharajah, A. e Mills, K. M. (1982). Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal of American Water Works Association* **74**, 210-215.
- APHA-AWWA-WPCF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 21th Edition, Washington, DC.
- Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P. N. e Mehrotra, R. (2010). Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* **62**, 9-14.
- Batts, B. D. e Fathoni, A. Z. (1991). A Literature-review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. *Energy & Fuels* **5**, 2-21.
- Bhatnagar, A. e Sillanpaa, M. (2009). Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. *Advances in Colloid and Interface Science* **152**, 26-38.
- Brasil. Lei Federal nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira., Publicado no Diário Oficial da União em 14 de janeiro de 2005.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº 04 de 02 de fevereiro de 2010. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de janeiro de 2010, Publicado no Diário Oficial da União em 03 de fevereiro de 2010 e retificada em 22 de fevereiro de 2010.

- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº 24 de 28 de julho de 2009. Estabelece em quatro por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de julho de 2009, Publicado no Diário Oficial da União em 29 de julho de 2009.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Resolução nº 06 de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, Publicado no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Resolução nº 02 de 13 de março de 2008. Estabelece em três por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, Publicado no Diário Oficial da União em 14 de março de 2008.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005., Publicado no Diário Oficial da União em 16 de maio de 2011.
- Bratby, J. (1980). *Coagulation and flocculation*. Uplands Press LTD: Croydon, England.
- Bratskaya, S., Avramenko, V., Schwarz, S. e Philippova, I. (2006). Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **275**, 168-176.
- Brito, J. F., Ferreira, L. O. e Silva, J. P. (2012). Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. *Química Nova* **35**, 728-732.
- Carvalho, T. V. (2006). Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo. Dissertação de Mestrado - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 98p.
- da Silva, G. P., Mack, M. e Contiero, J. (2009). Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances* **27**, 30-39.
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* **50**, 14-34.

- DeOliveira, E., Quirino, R. L., Suarez, P. A. Z. e Prado, A. G. S. (2006). Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. *Thermochimica Acta* **450**, 87-90.
- Di Bernardo, L. e Dantas, A. D. B. (2005). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Ed. Rima: São Paulo.
- El Hadrami, A., Adam, L. R., El Hadrami, I. e Daayf, F. (2010). Chitosan in Plant Protection. *Marine Drugs* **8**, 968-987.
- Elwakeel, K. Z. (2010). Environmental Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology* **31**, 273-288.
- European Biodiesel Board (EBB). <http://www.ebb-eu.org/> (acessado em 1/4/2010).
- Ferreira, P. C., Tonani, K. A. D., Juliao, F. C., Cupo, P., Domingo, J. L. e Segura-Munoz, S. I. (2009). Aluminum Concentrations in Water of Elderly People's Houses and Retirement Homes and Its Relation with Elderly Health. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **83**, 565-569.
- Fjerbaek, L., Christensen, K. V. e Norddahl, B. (2009). A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification. *Biotechnology and Bioengineering* **102**, 1298-1315.
- Fukuda, H., Kondo, A. e Tamalampudi, S. (2009). Bioenergy: Sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell biocatalysts. *Biochemical Engineering Journal* **44**, 2-12.
- Gamage, A. e Shahidi, F. (2007). Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. *Food Chemistry* **104**, 989-996.
- Giannelos, P. N., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E. e Anastopoulos, G. (2002). Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. *Industrial Crops and Products* **16**, 1-9.
- Guzey, D. e McClements, D. J. (2006). Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science* **128**, 227-248.
- Hempoonsert, J., Tansel, B. e Laha, S. (2010). Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation characteristics of flocs formed in oil-water emulsions after coagulation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **353**, 37-42.
- Hirano, S. (1989). Chitin and chitosan, Elsevier: City, pp. 37-43.

- Hirano, S., Hirochi, K., Hayashi, K., Mikami, T. e Tachibana, H. (1991). Cosmetic and pharmaceutical uses of chitin and chitosan. *Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers*, 95-104.
- Huang, C. P., Chen, S. C. e Pan, J. R. (2000). Optimal condition for modification of chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Research* **34**.
- Huang, C. P. e Chen, Y. (1996). Coagulation of colloidal particles in water by chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **66**, 227-232.
- Jaeger-Voirol, A., Durand, I., Hillion, G., Delfort, B. e Montagne, X. (2008). Glycerin for new biodiesel formulation. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* **63**, 395-404.
- Janegitz, B. C., Lourenção, B. C., Lupetti, K. O. e Fitibello-Filho, O. (2007). Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias, *Química Nova*, pp. 879-884.
- Jaruwat, P., Kongjao, S. e Hunsom, M. (2010). Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management* **51**, 531-537.
- Kanauchi, O., Deuchi, K., Imasato, Y., Shizukuishi, M. e Kobayashi, E. (1995). Mechanism for the inhibition of fat digestion by chitosan and for the synergistic effect of ascorbate. *Biosci Biotechnol Biochem* **59**, 786-90.
- Khor, E. e Lim, L. Y. (2003). Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials* **24**, 2339-2349.
- Kittur, F. S., Prashanth, K. V. H., Sankar, K. U. e Tharanathan, R. N. (2002). Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* **49**, 185-193.
- Knorr, D. (1991). Recovery and utilization of chitin and chitosan in food-processing waste management. *Food Technology* **45**.
- Knothe, G. (2008). "Designer" biodiesel: Optimizing fatty ester (composition to improve fuel properties. *Energy & Fuels* **22**, 1358-1364.
- Knothe, G., Gerpen, J. V. e Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. AOCS Press: Illinois.
- Kumar, M. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* **46**, 1-27.
- Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology* **8**, 203-226.

- Lawler, D. F. (1997). Particle size distributions in treatment process: theory and practice, *Water Science and Technology*, pp. 15-23.
- Li, S., Zhou P., Ding L. e Feng K. (2011). Treatment of oily wastewater using composite flocculant of polysilicate ferro-aluminum sulfate - rectorite. *Journal of Water Resource and Protection* **3**, 253-261.
- Makarioslaham, I. e Lee, T. C. (1995). Biodegradability of chitin-containing and chitosan-containing film in soil. *Journal of Environmental Polymer Degradation* **3**, 31-36.
- Mathur, N. K. e Narang, C. K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education* **67**.
- Meng, X., Yang, J. M., Xu, X., Zhang, L., Nie, Q. J. e Xian, M. (2009). Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy* **34**, 1-5.
- Metcalf e Eddy, I. (1991). *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse*, 3^a revisada por G. Tchobanoglous edn. McGraw-Hill Book Co.: Estados Unidos.
- Meyssami, B. e Kasaeian, A. B. (2005). Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology* **96**, 303-307.
- Moser, B. R. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant* **45**, 229-266.
- Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T. R., Krishnan, M., Subramanian, R. e Neduzchezain, N. (2009). Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils-A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **13**, 825-834.
- Nelson, D. L. e Cox, M. M. (2000). *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3^a edição. Worth Publishers: New York.
- Ngamlerdpokin, K., Kumjadpai, S., Chatanon, P., Tungmanee, U., Chuenchuanom, S., Jaruwat, P., Lertsathitphongs, P. e Hunsom, M. (2011). Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management* **92**, 2454-2460.
- Ohyama, K., Ito, T. e Kanisawa, M. (1999). The roles of diesel exhaust particle extracts and the promotive effects of NO₂ and or SO₂ exposure on rat lung tumorigenesis. *Cancer Letters* **139**, 189-197.
- Pagliari, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. e Della Pina, C. (2009). Recent advances in the conversion of bioglycerol into value-added products. *European Journal of Lipid Science and Technology* **111**, 788-799.

- Pinotti, A. e Zaritzky, N. (2001). Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Management* **21**, 535-542.
- Prashanth, K. V. H. e Tharanathan, R. N. (2007). Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential - an overview. *Trends in Food Science & Technology* **18**, 117-131.
- Predojevic, Z. J. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* **87**, 3522-3528.
- Rattanapan, C., Sawain, A., Suksaroj, T. e Suksaroj, C. (2011). Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination* **280**, 370-377.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M. e Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* **45**, 1337-1348.
- Richter, C. A. (2009). Água Métodos e Tecnologia de Tratamento. Editora Ética Blucher. Brasil.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* **31**, 603-632.
- Rinaudo, M., Pavlov, G. e Desbrieres, J. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* **40**, 7029-7032.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M. e Belgiorno, V. (2008). Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology* **63**, 648-653.
- Roberts, G. A. F. (1992). Chitin Chemistry, Macmillan, pp. 166-169.
- Rondeau, V., Commenges, D., Jacqmin-Gadda, H. e Dartigues, J. F. (2000). Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: An 8-year follow-up study. *American Journal of Epidemiology* **152**, 59-66.
- Schons, E. M. (2008). Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 147p.
- Senel, S. e McClure, S. J. (2004). Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews* **56**, 1467-1480.
- Sharma, Y. C., Singh, B. e Upadhyay, S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* **87**, 2355-2373.

- Shi, C. M., Zhu, Y., Ran, X. Z., Wang, M., Su, Y. P. e Cheng, T. M. (2006). Therapeutic potential of chitosan and its derivatives in regenerative medicine. *Journal of Surgical Research* **133**, 185-192.
- Siles, J. A., Gutierrez, M. C., Martin, M. A. e Martin, A. (2011). Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* **102**, 6348-6351.
- Siles, J. A., Martin, M. A., Chica, A. F. e Martin, A. (2010). Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* **101**, 6315-6321.
- Sohair, I., Abo-El, E. e Samira, S. N. (1980). Treatment of wastewater from an oil and soap factory via dissolved air flotation. *Environment International* **4**, 47-52.
- Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C. e Domard, A. (2001). Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* **2**, 765-772.
- Spinelli, V. A. (2001). Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação de Mestrado - Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 134p.
- Suehara, K., Kawamoto, Y., Fujii, E., Kohda, J., Nakano, Y. e Yano, T. (2005). Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **100**, 437-442.
- Tsukue, N., Okumura, H., Ito, T., Sugiyama, G. e Nakajima, T. (2010). Toxicological evaluation of diesel emissions on A549 cells. *Toxicology in Vitro* **24**, 363-369.
- Vaz, L. G. L. (2009). Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento de efluente líquido gerado na galvanoplastia. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 83p.
- Von Sperling, M. (2005). *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.*, 3ª edição. UFMG: Belo Horizonte, MG.
- Wang, J., Guan, J., Santiwong, S. R. e Waite, T. D. (2010). Effect of aggregate characteristics under different coagulation mechanisms on microfiltration membrane fouling. *Desalination* **258**, 19-27.
- Wang, L. K., Hung, Y. e Shammas, N. K. (2005). *Handbook of environmental engineering - Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press Inc.: Totowa, New Jersey.

- Wang, L. K., Hung, Y. e Shamma, N. K. (2006). *Handbook of environmental engineering - Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press Inc.: Totowa, New Jersey.
- Xu, J., McCarthy, S. P., Gross, R. A e Kaplan, D. L. (1996). Chitosan Film Acylation and Effects on biodegradability **29**, 3436-3440.
- Yazdani, S. S. e Gonzalez, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology* **18**, 213-219.
- Zabeti, M., Daud, W. e Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* **90**, 770-777.

APÊNDICE

APÊNDICE A – RESULTADO DAS TRIPLICATAS DAS DQO

Tabela A.1 – Valores obtidos nas análises da DQO_{total} com sulfato de alumínio para pH de coagulação 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0.

		DQO _{total} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Al ₂ (SO ₄)	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 6,0	0	652	631	682	671	665	703	655
	0,1	646	620	772	609	633	739	627
	0,15	680	669	710	670	677	787	674
	0,2	701	681	844	675	690	760	687
	0,25	695	680	816	683	670	830	682
	0,3	670	662	813	624	634	715	648
pH 7,0	0	614	613	690	597	588	665	603
	0,1	631	642	719	660	654	778	647
	0,15	613	618	679	592	599	692	606
	0,2	589	595	515	580	572	634	584
	0,25	676	687	964	656	646	751	666
	0,3	587	576	668	608	611	789	595
pH 8,0	0	506	498	542	528	500	597	508
	0,1	503	509	601	512	504	526	507
	0,15	560	556	620	572	579	684	567
	0,2	510	504	600	516	521	630	513
	0,25	550	545	667	569	559	698	556
	0,3	424	428	518	433	435	541	430
pH 9,0	0	601	587	699	615	626	730	607
	0,1	685	673	836	644	648	772	662
	0,15	773	782	920	731	737	855	756
	0,2	757	749	800	767	752	819	756
	0,25	872	890	OR	940	913	1003	904
	0,3	708	693	803	627	637	759	666

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

Tabela A.2 – Valores obtidos nas análises da DQO_{Solúvel} com sulfato de alumínio para pH de coagulação 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0.

		DQO _{Solúvel} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Al ₂ (SO ₄)	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 6,0	0	610	618	699	560	574	627	590
	0,1	577	583	530	563	568	501	573
	0,15	598	609	524	622	616	560	611
	0,2	615	621	700	636	633	740	626
	0,25	671	662	763	647	654	711	659
	0,3	606	614	726	629	633	790	620
pH 7,0	0	620	624	690	578	581	650	600
	0,1	630	636	687	656	669	720	648
	0,15	559	549	498	569	572	480	562
	0,2	548	558	700	552	545	655	551
	0,25	599	603	533	606	613	670	605
	0,3	550	555	499	584	590	642	570
pH 8,0	0	499	496	572	504	501	520	500
	0,1	490	483	569	529	514	636	504
	0,15	546	557	620	518	527	588	537
	0,2	490	495	575	512	511	603	502
	0,25	553	548	602	563	570	625	559
	0,3	449	439	520	455	461	500	451
pH 9,0	0	600	608	695	615	618	714	610
	0,1	619	624	700	640	653	751	634
	0,15	662	663	728	681	690	786	674
	0,2	747	739	800	722	731	771	735
	0,25	615	626	689	596	589	648	607
	0,3	568	577	630	547	554	599	561

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

Tabela A.3 – Valores obtidos nas análises da DQO_{total} com quitosana para pH de coagulação 6,0 e 8,0.

		DQO _{total} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Quitosana	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 6,0	0,00	662	586	482	643	677	973	642
	0,05	507	514	497	458	460	569	485
	0,08	556	530	630	658	510	481	520
	0,20	514	500	648	498	520	OR	508
	0,50	456	460	400	475	467	580	465
	0,80	477	492	541	507	511	578	497
pH 8,0	0,00	557	538	590	569	544	516	552
	0,05	380	445	390	421	458	410	400
	0,08	492	480	520	500	484	753	486
	0,20	438	419	534	460	454	511	443
	0,50	489	465	516	563	455	453	466
	0,80	433	425	489	440	416	500	428

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

Tabela A.4 – Valores obtidos nas análises da DQO_{total} com quitosana para pH de coagulação 7,0 e 9,0.

		DQO _{total} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Quitosana	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 7,0	0,00	317	302	350	280	260	340	290
	0,05	220	201	297	209	200	284	210
	0,08	214	235	333	269	248	214	228
	0,20	187	190	317	199	176	220	188
	0,50	214	235	275	237	286	199	220
	0,80	173	172	186	210	191	235	187
pH 9,0	0,00	295	276	341	259	273	201	276
	0,05	241	238	278	251	218	235	241
	0,08	240	240	202	235	238	199	238
	0,20	250	256	228	241	213	246	248
	0,50	242	238	255	248	241	281	247
	0,80	259	247	230	249	242	254	252

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

Tabela A.5 – Valores obtidos nas análises da DQO_{Solúvel} com quitosana para pH de coagulação 6,0 e 8,0.

		DQO _{solúvel} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Quitosana	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 6,0	0,00	583	570	680	630	608	744	598
	0,05	490	485	514	443	458	503	470
	0,08	491	502	541	472	461	604	482
	0,20	498	OR	490	505	506	569	498
	0,50	441	450	578	480	471	559	461
	0,80	423	435	490	460	451	499	441
pH 8,0	0,00	499	489	508	492	497	519	494
	0,05	379	387	420	414	396	445	394
	0,08	425	419	499	421	417	402	420
	0,20	415	427	399	412	420	454	419
	0,50	491	516	480	431	429	495	458
	0,80	377	404	320	415	402	430	400

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

Tabela A.6 – Valores obtidos nas análises da DQO_{Solúvel} com quitosana para pH de coagulação 7,0 e 9,0.

		DQO _{solúvel} em mg/L						
		Experimento 1			Experimento 2			
	Quitosana	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Média
pH 7,0	0,00	290	262	205	270	264	186	271
	0,05	205	203	270	204	200	256	203
	0,08	227	188	244	208	201	531	207
	0,20	179	186	235	198	172	232	184
	0,50	225	227	269	202	204	213	214
	0,80	173	179	235	164	186	172	172
pH 9,0	0,00	262	246	219	254	260	213	256
	0,05	229	217	240	213	221	202	220
	0,08	211	205	175	219	204	242	210
	0,20	226	208	239	196	250	233	237
	0,50	243	231	232	233	227	203	230
	0,80	269	219	206	214	202	241	209

*Após obter a média aritmética com dois valores mais próximos em cada experimento foi feita a média aritmética dos experimentos 1 e 2 obtendo a média.

